Umlagerungen von Allen- und Acetylen-Verbindungen zu kleinen Ringen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Jürgen Häffner

aus Ebingen

1965

2608
8092

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547608_0014

Umlagerungen von Allen- und Acetylen-Verbindungen zu kleinen Ringen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Jürgen Häffner

aus Ebingen

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 1965

Dekan: Professor Dr. P. Roquette

1. Berichterstatter: Dozent Dr. M. Hanack

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Auterhoff

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dozent Dr. Michael Hanack, möchte ich für die mir jederzeit gewährte großzügige Unterstützung und die zahlreichen Anregungen aufrichtig und herzlich danken.

Den Herren Professoren Dr. Dr.h.c. W.Hückel und H. Auterhoff danke ich für die wohlwollende Förderung der Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern; ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL	Seite
Einleitung	1
Aufgabe und Ziel der Arbeit	7
A. Synthesen der Allen-Verbindungen	
a) Pentadien-(3,4)-ol-(1)	9
b) Hexadien-(3,4)-ol-(1)	10
c) Pentadien-(3,4)-bromid-(1)	11
d) Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1)	11
e) Sulfonsäureester der Alkohole	11
B. Umlagerungen der Allen-Derivate	12
Mechanismus der Umlagerungen	17
Besonderheiten des Allen-Systems	19
C. Acetylen-Verbindungen	25
a) Pentin-(3)-ol-(1)	25
b) Pentin-(3)-bromid-(1)	27
c) Pentin-(3)-yl-amin-(1)	28
D. Solvolysen der Pentin-(3)-yl-Derivate	29
Diskussion der Ergebnisse der Solvolysen der Pentin-(3)-yl-Derivate	30
E. Homoallylalkohole	34
a) cis-Penten-(3)-ol-(1)	34
b) trans-Penten-(3)-ol-(1)	34
c) Solvolysen von Penten-(3)-yl-Derivaten	35
d) Reduktion von Penten-(3)-yl-Derivaten mit Lithiumaluminiumhydrid	36

Seite

Kinetische Untersuchungen 38

Zusammenfassung 43

EXPERIMENTELLER TEIL

Erster Teil - Allen-Verbindungen

A. Pentadien-(3,4)-ol-(1) 46

1. Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) 46
2. Pentadien-(3,4)-ol-(1) 47
3. Pentadien-(3,4)-bromid-(1) 48
4. Pentadien-(3,4)-yl- β-naphthylsulfonat 49
5. Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1) 50
6. Umsetzung von Pentadien-(3,4)-bromid 51
7. Semicarbazon des Methylcyclopropylketons 52
8. Acetolyse von Pentadien-(3,4)- β-naphthylsulfonat 52
9. Hydrolyse von Pentadien-(3,4)- β-naphthylsulfonat 54
10. Methanolyse von Pentadien-(3,4)- β-naphthylsulfonat 55
11. Methyläther von Pentadien-(3,4)-ol-(1) 56
12. Formolyse von Pentadien-(3,4)- β-naphthylsulfonat 56
13. Umsetzung von Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1) mit salpetriger Säure 58

B. Hexadien-(3,4)-ol-(1)

1. Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) 59
2. Hexadien-(3,4)-ol-(1) 60

Seite

3. Hexadien-(3,4)-yl-β-naphthylsulfonat 61
4. p-Nitrobenzoat des Hexadien-(3,4)-ols-(1) 61
5. Formolyse von Hexadien-(3,4)-β-naphthylsulfonat 62
6. Hydrolyse von Hexadien-(3,4)-β-naphthylsulfonat 62

Zweiter Teil - Acetylen-Verbindungen

1. Darstellung von Pentin-(3)-ol-(1) aus Natriumacetylid 63
2. 2,3-Dichlortetrahydrofuran 65
3. 2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran 65
4. Pentin-(3)-ol-(1) 66
5. Pentin-(3)-yl-p-toluolsulfonat 67
6. Pentin-(3)-yl-β-naphthylsulfonat 68
7. 1-Brom-Pentin-(3) 69
8. 1-Brom-Pentin-(3) mit Triphenylphosphit 69
9. Pentin-(3)-yl-amin-(1) 70
10. N-Benzoyl-Pentin-(3)-amin-(1) 70
11. Umsetzung von 1-Brom-Pentin-(3) 71
12. Methanolyse von Pentin-(3)-yl-p-toluolsulfonat 72
13. Methyläther von Pentin-(3)-ol-(1) 73
14. Formolyse von Pentin-(3)-yl-β-naphthylsulfonat 73
15. Umsetzung von Pentin-(3)-yl-amin mit salpetriger Säure 75

Dritter Teil - Homoallylverbindungen

1. cis-Penten-(3)-ol-(1) 77
2. cis-Penten-(3)-yl-p-toluolsulfonat 78
3. cis-Penten-(3)-yl-β-napthylsulfonat 78

Seite

4. Methanolyse von cis-Penten-(3)-yl-p-toluolsulfonat 79
5. Acetolyse von cis-Penten-(3)-yl-p-toluolsulfonat 79
6. trans-Penten-(3)-ol-(1) 80
7. Penten-(3)-yl-p-toluolsulfonat 82
8. Reduktion von Penten-(3)-yl-p-toluolsulfonat 82

Vierter Teil - Kinetische Messungen

Darstellung der β-Naphthylsulfonate 84

A. Meßtechnik 85

B. Berechnung 86

C. Meßtabellen 88

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Carbeniumreaktionen, die unter Beteiligung einer Doppelbindung unter Cyclisierung verlaufen, sind bisher gut untersucht worden. Besonders die Wechselwirkung zwischen einer Doppelbindung und einem β-ständigem Carbeniumion war Ursache zahlreicher Arbeiten und theoretischer Überlegungen.

Ein Typ dieser Umlagerung ist die Homoallylumlagerung, bei der sich Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallylverbindungen ineinander umlagern. Die Beobachtung von Demjanow[1], daß sich bei der Umsetzung von Cyclobutyl- und Cyclopropylmethylamin mit salpetriger Säure aus beiden ein Gemisch von Cyclobutanol und Cyclopropylcarbinol bildete, konnte noch oft bestätigt werden. Die analoge Cyclisierung einer Homoallylverbindung zu dem entsprechenden Cyclopropylcarbinylderivat gelang zuerst Bruylants[2]. Bei der Behandlung von Cyclopropyldimethylcarbinol mit Chlorwasserstoffsäure erhält man unter Ringöffnung das 4-Methyl-Penten-(3)-chlorid, das unter dem Einfluß von schwachem Alkali wieder zu dem entsprechenden Dreiringprodukt isomerisiert.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß bei der Behandlung einer Cyclopropylcarbinyl-Verbindung mit Säure in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion sich die entsprechende offenkettige Homoallylverbindung bilden wird. Wobei unter thermodynamisch kontrollierter Reaktion eine reversible Reaktion verstanden wird, bei der das Mengenverhältnis der gebildeten Produkte nicht von der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionsmechanismus, sondern nur von der relativen

---

1) N.J.Demjanow, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 93(1907); N.J. Demjanow, ibid. 40, 4961(1907).

2) P.Bruylants und A.Dewael, Bull.Sci.Roy.Belg.(5), 14, 140(1928).

Stabilität der Produkte abhängt. Ebenso kann die Addition eines Homoallylkations an eine Doppelbindung in einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu Cyclopropylcarbinyl- bzw. Cyclobutyl-Verbindungen führen. Unter einer kinetisch kontrollierten Reaktion versteht man eine irreversible Reaktion, bei der das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte nur von ihrer Bildungsgeschwindigkeit und nicht von ihrer Stabilität abhängt.

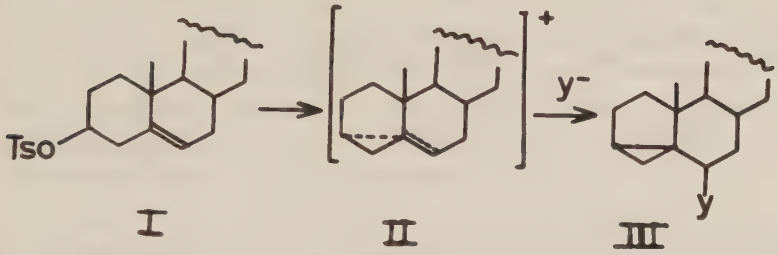
Die 1,3-Wechselwirkung zwischen einem Carbeniumion und den Elektronen einer Doppelbindung und die bei dieser Umlagerung auftretende Ladungsdelokalisierung ("Homoallylresonanz") waren Ursache zahlreicher kinetischer Untersuchungen[3]. Bei Cyclopropylcarbinylderivaten konnten Bergstrom und Siegel[4] zeigen, daß Cyclopropylcarbinyl-Benzolsulfonat 10 mal schneller als Allyl-Benzolsulfonat und 1000 mal schneller als die entsprechende Homoallylverbindung solvolysierten. Die hohe Solvolysekonstante der Dreiringverbindung wird auf einen starken Nachbargruppeneffekt des Cyclopropanringes infolge seiner besonderen Bindungsverhältnisse zurückgeführt.

Als weiteres Beispiel sei die von Winstein und Mitarbeitern[5] gefundene Umlagerung von Cholesteryl-tosylat erwähnt. Bei der Hydrolyse bzw. Methanolyse von Cholesteryl-tosylat (I) in Gegenwart von Kaliumacetat wurde 3,5-Cyclocholesteryl-acetat gefunden. Bei der kinetischen Untersuchung zeigte sich, daß 3-β-Cholesteryl-tosylat bei der Acetolyse 100 mal schneller solvolysierte als Cyclohexyltosylat. Winstein erklärte die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls durch einen Nachbargruppeneffekt der 5,6-Doppelbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Ionisierung und schlägt als Zwischen-

---

3) W.Lwowski, Angew.Chem. 70, 483(1958).
4) C.G.Bergstrom und S.Siegel, J.Amer.chem.Soc. 74, 145(1952).
5) S.Winstein und R.Adams, J.Amer.chem.Soc. 70, 838(1948).

zustand das nichtklassische Kation (II) vor.[6) 7)]



Bei der Solvolyse der epimeren 3,5-Cyclocholestanyl-6-trichloracetate wurde in Methanol, Chloroform ungefähr zu 90% der 3,5-Cyclocholestanylmethyläther erhalten. Ebenso ergab die Methanolyse von 3-β-Cholestanyltosylat 90% des 3,5-Cyclocholestan-3-β-methyläthers und 10% 3-β-Cholesterylmethyläther. Die etwa gleiche Zusammensetzung der Solvolyseprodukte spricht für die Ausbildung eines gemeinsamen kationischen Zwischenzustandes.

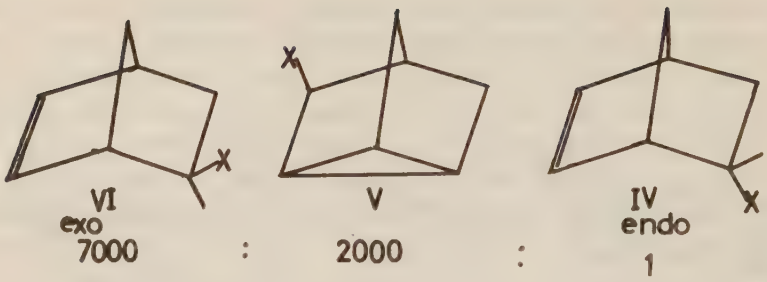
Ein Beispiel für die Isomerisierung einer Doppelbindung zu einem Dreiringprodukt in einem bicyclischen System wurde von Roberts, Armstrong und Bennett[8)] gefunden. Bei der Solvolyse von endo- und exo-5-Norbornenylchloriden, sowie von 2-Nortricyclylchlorid entsteht zu 90% Nortricyclanol (V; X=OH).

---

6) R.M. Dodson und B.M.Riegel, J.org.Chem. 13, 424(1948).

7) S.Winstein und E.M.Kosower, J.Amer.chem.Soc. 78, 4347, 4354 (1956).

8) J.D.Roberts, W.Bennett und R.Armstrong, ibid. 72, 3329(1950); J.D.Roberts und W.Bennett, ibid. 76, 4623(1954).



Bei der Acetolyse von 5-exo-Norbornenyl- (VI), 2-Nortricyclyl- (V) und 5-endo-Norbornenyl-p-Brombenzolsulfonaten (IV) fand Winstein[9] ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von 7000:2000:1, wobei das Nortricyclylacetat zu 80% entstand. Daraus geht hervor, daß im Norbornenyl-p-Brombenzolsulfonat die Doppelbindung eine treibende Kraft auf die Ionisierung der Kohlenstoff-Sulfonat-Bindung ausübt. Das endo-Isomere dagegen besitzt keine günstige Konformation für eine Delokalisierung der π-Elektronenwolke der Doppelbindung in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Ionisierung[10].

Eine theoretische Deutung des als Zwischenzustand auftretenden "nicht klassischen" Kations unternahmen Roberts und Mazur. Sie fanden bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinylamin mit salpetriger Säure jeweils ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol, sowie 5% Homoallylalkohol[11]. Außerdem bildete sich bei der Behandlung von Allylcarbinylamin mit salpetriger Säure neben anderen Produkten 45% Allylcarbinol, 14% Cyclopropylcarbinol und 13% Cyclobutanol. Um diese Ergebnisse, sowie die große

9) S.Winstein, H.M.Walborsky und K.Schreiber, J.Amer.chem.Soc. 72, 5795(1950).

10) Vergl. M.Hanack und W.Kaiser, Liebigs Ann.Che. 657, 12(1951)

11) J.D.Roberts und R.H.Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 2509(1951).

Solvolysegeschwindigkeit von Cyclopropyl- und Cyclobutylchloriden und Sulfonaten zu erklären, schlugen Roberts und Mazur[12] bei dieser Umlagerung zunächst einen gemeinsamen, völlig symmetrischen, nicht klassischen kationischen Zwischenzustand vor. Dieses "Tricyclobutoniumion" sollte an allen Methylengruppen völlig gleich reagieren. Bei einer genaueren Untersuchung der Desaminierungsprodukte von α-^{14}C-Cyclopropylcarbinylamin[13] fand Roberts aber, daß in allen Reaktionsprodukten das α-^{14}C in verschiedenem Maße verteilt ist.

Dieses Ergebnis konnte nicht mit dem erwähnten "Tricyclobutoniumion" erklärt werden, sondern Roberts postulierte die Bildung von drei nicht symmetrischen, pyramidenförmigen Bicyclobutoniumionen mit ebenfalls delokalisierter Ladung. Diese drei Bicyclobutoniumionen stehen miteinander im Gleichgewicht, aber ihre Bildungsgeschwindigkeit ist verschieden.

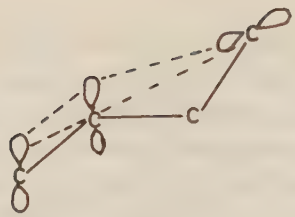
VII VIII IX

Infolge der Delokalisierung der positiven Ladung in einer Homoallylverbindung kommt es auch hier zur Ausbildung eines Bicyclobutoniumions. Dabei überlappt das vakante p-Orbital des Carbeniumions mit den beiden π-Orbitalen der Doppelbindung.

---

12) J.D.Roberts und R.H.Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 3542(1951).

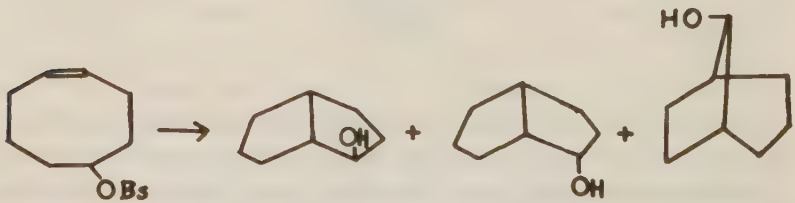
13) R.H.Mazur, W.N.White, D.A.Semenow, C.C.Lee, M.S.Silver und J.D.Roberts, ibid. 81, 4390(1959).



X

Cyclisierungsreaktionen unter Beteiligung einer Doppelbindung sind nicht auf Homoallylverbindungen beschränkt. Die Bildung von cyclischen Produkten tritt auch dann ein, wenn die Doppelbindung sich nicht in Homoallylstellung befindet. dies ist anhand von verschiedenen Beispielen gezeigt worden.[14)15]

Als Beispiel sei das von Cope und Peterson[16)] in Trifluoressigsäure solvolysierte Cycloocten-(4)-yl-p-brombenzol-sulfonat (XI) angeführt, wobei nach der Verseifung der Trifluoracetate 40% exo- (XII) und 19% endo- cis-Bicyclo-(3.3.0)-octanol-(2) (XIII), sowie 31% exo-Bicyclo-(3.2.1)-octanol-(8) (XIV) erhalten wurde.



XI XII XIII XIV

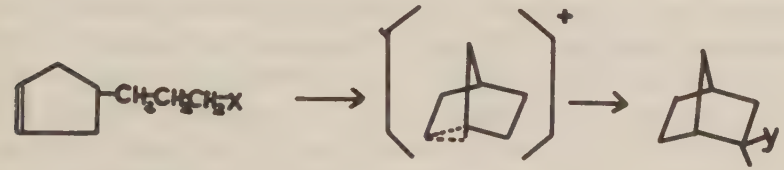
14) S.Winstein und P.Carter, J.Amer.chem.Soc. 83, 4485(1961).

15) P.D.Bartlett, Liebigs Ann.Chem. 653, 45(1962).

16) A.C.Cope, J.M.Grisar und P.E.Peterson, J.Amer.chem.Soc. 82, 4299(1960).

Ein ähnlich eindrucksvolles Beispiel für die Cyclisierung unter Solvolysebedingungen wurde unabhängig voneinander von Lawton[17] und Bartlett[18] gefunden.

Lawton setzte das Cyclopenten-(3)-yl-äthyl-p-Nitrobenzoat (XV) in siedendem Eisessig um. In über 90%iger Ausbeute wurde exo-Norbornenylacetat (XVII) erhalten. Die Acetolyse des entsprechenden p-Toluolsulfonats verläuft in 50%iger Essigsäure ca. 50 mal schneller als die der entsprechenden gesättigten Verbindung.



XV XVI XVII

Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Die Umlagerungen von aliphatischen Homoallylverbindungen zu Dreiringverbindungen sind bisher gut untersucht worden. Der Einfluß von verschiedenen Substituenten am Kohlenstoffatom 1 der Doppelbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Isomerisierungstendenz dieser Systeme wurde von Hanack und Mitarbeitern bearbeitet.[19] [20] [21]

Alle Untersuchungen über solche Cyclisierungsreaktionen beschränken sich aber auf Umlagerungen mit isolierten Doppelbindungen. Dagegen liegen keine Untersuchungen vor, ob auch

---

17) R.G.Lawton, J.Amer.chem.Soc. 83, 2399(1961).
18) P.D.Bartlett und S.Bank, ibid. 83, 2591(1961).
19) M.Hanack und H.Eggensperger, Liebigs Ann.Chem. 663, 51(1963).
20) M.Hanack und K.Görler, Chem.Ber. 96, 2121(1963).
21) S.Kang, Dissertation, Tübingen 1964.

Allen- oder Acetylenverbindungen in der Lage sind, unter Beteiligung einer Doppelbindung, bzw. der Dreifachbindung bei Carbeniumionenreaktionen unter Cyclisierung zu reagieren.

In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb geeignete offenkettige Allen- und Acetylenverbindungen, die in β-Stellung zur Allen- bzw. Acetylenbindung eine als Anion abspaltbare Gruppe besitzen, untersucht werden. Es sollte festgestellt werden, ob es auch in diesem Falle zur Bildung von Cyclopropanverbindungen kommen kann.

Dazu sollten zunächst die Allen-Alkohole Pentadien-(3,4)-ol-(1) und Hexadien-(3,4)-ol-(1) synthetisiert werden. Weiterhin sollte der Acetylenalkohol Pentin-(3)-ol-(1) dargestellt werden. Die aus den Alkoholen leicht zugänglichen Naphthylsulfonate oder Toluolsulfonate sollten in geeigneten Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie solvolysiert und die entstandenen Produkte analysiert werden. Daneben sollten die entsprechenden Bromide mit feuchtem Silberoxid oder mit Kaliumcarbonatlösung umgesetzt werden. Die Umsetzung der entsprechenden Amine mit salpetriger Säure wurde ebenfalls untersucht.

Um ein quantitatives Maß für eine eventuell auftretende Beteiligung der Allen- oder Dreifachbindung an der Ionisierung zu erhalten, sollten die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten in absolutem Äthanol und in absolutem Eisessig gemessen und mit entsprechenden gesättigten Bezugssystemen verglichen werden.

Synthesen.

A) Darstellung der Allen-Alkohole.

a) Pentadien-(3,4)-ol-(1)

Durch Reduktion von Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) mit Lithiumaluminiumhydrid nach einer Vorschrift von Bates, Jones und Whiting[22] gelang es, Pentadien-(3,4)-ol-(1) darzustellen. Litniumaluminiumhydrid reduziert dabei selektiv die Acetylen-Bindung zur Doppelbindung. Die Reduktion der En-in-Alkohole mit Lithiumaluminiumhydrid ist dabei vorteilhafter als die katalytische Hydrierung der Dreifachbindung, bei der meist eine Mischung von gesättigtem, Dien-Alkohol und Ausgangsalkohol erhalten wird.[23]

Die Darstellung des Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) [24] [25] erfolgte aus Natrium-Acetylid (XVIII, R=H) und Epichlorhydrin (XIX) in flüssigem Ammoniak, wobei in 38%iger Ausbeute Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (XXI, R=H) als einziges Produkte isoliert werden konnte. Um das Epichlorhydrin vollständig umzusetzen, mußte die doppelte Menge Natriumamid eingesetzt werden, das mit Acetylen quantitativ in Natrium-Acetylid übergeführt wurde.

Bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Natriumacetylid kommt es zur Bildung des Epoxyds (XX, R=H), das sich dann zu Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) umlagert.

---

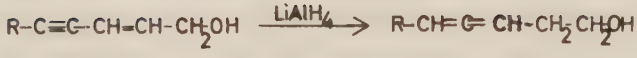
22) E.B.Bates, E.R.H. Jones und M.C.Whiting, J.chem.Soc. (London) 1954, 1854.

23) J.D.Chanley und H.Sobotka, J.Amer.chem.Soc. 71, 4140(1949).

24) L.J.Haynes, J.Heilbron, E.R.H.Jones und F.Sondheimer, J.chem.Soc. (London) 1947, 1583.

25) Vergl. T.L.Jacobs, Organic Reactions, Band V.

XVIII XIX XX



XXI XXII

b) Hexadien-(3,4)-ol-(1)

Der Versuch, Propin-Natrium (XVII, R=CH_3) aus Natrium-Acetylid und Dimethylsulfat[26] darzustellen, mißlang, da die Reaktionstemperatur zu tief war.

In einem zweiten Versuch wurde Methylacetylen §) in die Natriumamidsuspension eingeleitet und das gebildete Propin-Natrium sofort mit Epichlorhydrin umgesetzt.[27] Nach dem Aufarbeiten wurde das gebildete Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) (XXI, R=CH_3) durch mehrmalige Destillation von nicht identifizierten Nebenprodukten abgetrennt.

In analoger Weise wie bei der Synthese des Pentadienols wurde aus Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in guter Ausbeute Hexadien-(3,4)-ol-(1) (XXII, R=CH_3) dargestellt, dessen Struktur als Allen-Alkohol mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie bewiesen wurde. Das Infrarot-Spektrum zeigte eine scharfe Bande bei 1960 cm^{-1}.

---

26) Vergl. A.L.Henne und K.W.Greenlee, J.Amer.chem.Soc. 65, 2020(1943).

§) Herrn Professor Dr.H.Hellmann, Chemische Werke Hüls, Marl sei für die Überlassung von Methylacetylen gedankt.

27) A.Butenandt, E.Hecker und H.G.Zachau, Chem.Ber. 88, 1185 (1955).

c) Pentadien-(3,4)-bromid-(1)

Zur Darstellung des entsprechenden Bromids aus Pentadien-(3,4)-ol-(1) wurde der Alkohol mit Triphenylphosphit und Brom[28] umgesetzt. Diese Methode war präparativ erheblich einfacher und lieferte bessere Ausbeuten als die konventionelle Methode mit Phosphortribromid.

d) Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1)

Das Allen-Amin wurde aus dem entsprechenden Tosylat dargestellt, das in das Azid überführt und dann zum Amin reduziert wurde.[29] Dazu wurde in einer Lösung von Dimethylformamid das Tosylat mit Natriumazid zum Pentadienazid umgesetzt. Es kann angenommen werden, daß diese Umsetzung weitgehend nach einem S_N2-Mechanismus verläuft, so daß es nicht zu Umlagerungen kommen kann. Das Azid wurde sofort in absolutem Äther mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin reduziert. Dieses mußte unter Stickstoff aufgearbeitet werden, da es gegen Kohlendioxid sehr empfindlich war.

e) Zur Darstellung der Sulfonsäureester der Alkohole.

Die Toluolsulfonsäure- und β-Naphthylsulfonsäureester der Alkohole eignen sich besonders zur Untersuchung von Umlagerungen, da unter Solvolysebedingungen leicht eine Spaltung zwischen der Alkylgruppe und dem Sauerstoffatom eintritt, es also zur Bildung von Carbeniumionen kommen kann, die eine Umlagerung eingehen können. Außerdem eignen sich diese Ester gut für kinetische Untersuchungen, da die Titration der frei werdenden

---

28) Vergl. D.G.Coe, S.R.Landauer und H.N.Rydon, J.chem.Soc. (London) 1954,2281.
D.K.Black, S.R.Landor, A.N.Patel und P.F.Whiter, Tetrahedron Letters (London) 8, 483(1963).

29) Vergl. A.K.Bose, J.F.Kistner und L.Farber, J.org.Chem. 27,2925 (1962).
Vergl. A.Streitwieser und W.D.Schaeffer, J.Amer.chem.Soc. 78, 5597(1956).

Sulfonsäure eine einfache Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt.

Die Toluolsulfonate und β-Naphthylsulfonate[30] wurden durch Umsetzung der Alkohole mit p-Toluolsulfochlorid bzw. β-Naphthylsulfochlorid in Gegenwart von absolutem Pyridin erhalten. Die meisten der so erhaltenen Toluolsulfonate und Naphthylsulfonate fielen als ölige Flüssigkeiten an, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, sondern erst bei -20 bis -40° erstarrten. Da die Tosylate zersetzlich waren, konnte nicht destilliert werden. Um sie vom nicht umgesetzten Alkohol zu befreien, wurde in einer Mischung von Petroläther und Äther aufgenommen und stark abgekühlt. Das sich abscheidende Öl wurde abgetrennt und nochmals auf die gleiche Weise gereinigt. Die so gereinigten Toluolsulfonate und Naphthylsulfonate zeigten im Infrarot-Spektrum keine OH-Bande mehr. Die Sulfonsäureestergruppierung war im Spektrum bei ca. 1180 cm^{-1} und bei ca. 1380 cm^{-1} zu erkennen.

Wegen der geringen Beständigkeit der Toluolsulfonate und Naphthylsulfonate wurden sie jeweils frisch bereitet.

B) Umlagerungen des Allen-Systems.

1.) Hydrolysen

a) Pentadien-(3,4)-bromid wurde mit einer wässrigen Suspension von frisch bereitetem Silberoxid bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten zeigte die gaschromatographische Untersuchung folgendes Ergebnis:
7% Kohlenwasserstoff, 32% Methylcyclopropylketon, 17% nicht umgesetztes Bromid und 44% Pentadien-(3,4)-ol-(1).

---

30) Vergl. R.A.Sneen, K.M.Lewandowski, A.J.Taha und B.R.Smith, J.Amer.chem.Soc. 83, 4843(1961).

b) Die Naphthylsulfonate von Pentadienol und von Hexadienol wurden in einer Mischung von Wasser-Aceton (1:1) mehrere Tage bei 60° solvolysiert. Ein Zusatz von Calciumcarbonat verhinderte die Bildung von freier Naphthylsulfonsäure, Ergebnis der Hydrolyse von Pentadien-yl-Naphthylsulfonat: 11% Kohlenwasserstoff, 37% Methylcyclopropylketon und 52% Pentadienol.
Bei der Hydrolyse von Hexadien-yl-Naphthylsulfonat bildete sich: 32% Kohlenwasserstoff, 40% Äthylcyclopropylketon, 23% Hexadienol und 5% einer nicht identifizierten Substanz.

2.) Methanolyse

Das Naphthylsulfonat des Pentadienols wurde in absolutem Methanol 10 Tage auf 60° erhitzt. Zum Puffern wurde ebenfalls Calciumcarbonat verwendet. Das Gaschromatogramm zeigte: 92% Methyläther des Pentadienols sowie 8% verschiedene, nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe.
Die Darstellung des Methyläthers als Vergleichspräparat erfolgte aus Pentadienol mit Diazomethan unter Zusatz von Bortrifluorid.[31]

3.) Acetolyse

Wie bei der Methanolyse wurde das Naphthylsulfonat in einem Überschuß von absolutem Eisessig mehrere Tage auf 60° erwärmt. Es wurde dabei mit Natriumacetat gepuffert. Nach dem Aufarbeiten wurden die entstandenen Acetate teils mit wässriger Kalilauge verseift, teils mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Alkoholen reduziert.
Wie das Gaschromatogramm zeigte, hatten sich folgende Produkte gebildet:

---

31) Vergl. E.Müller und W.Rundel, Z.Angew.Chemie 70, 105(1958).

7% Acetat des Methylencyclopropylcarbinols, 20% Methylcyclopropylketon, 11% einer nicht identifizierten Verbindung und 61% Pentadienol.
Bei der Verseifung des Acetates von Methylencyclopropylcarbinol entstand Methylcyclopropylketon.

4.) Formolyse

Das Naphthylsulfonat des Pentadienols wurde 8 Tage bei 60° in absoluter Ameisensäure solvolysiert, wobei mit Natriumformiat gepuffert wurde.
Die gaschromatographische Analyse ergab folgende Produktzusammensetzung:
80% Methylcyclopropylketon, 12% einer nicht identifizierten Verbindung, 5% Formiat des Methylencyclopropylcarbinols, 3% Formiat des Pentadienols.
Nach der Verseifung ergab sich folgende Zusammensetzung:
2 Kohlenwasserstoffe (27%), 61% Methylcyclopropylketon, 7% einer nicht identifizierten Verbindung und 5% Pentadienol.
Bei der Formolyse des Hexadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonats wurde folgende Produktzusammensetzung gefunden:
36% Kohlenwasserstoff, 51% Äthylcyclopropylketon und 13% Formiat des Hexadienols.

5.) Aminverkochung

Die Desaminierung des Pentadien-(3,4)-yl-amins wurde in perchlorsaurer[32] Lösung bei $p_H 4$ durchgeführt. Das Amin wurde dabei 2 Stunden in 10%iger Perchlorsäure mit Natriumnitrit bei 40° umgesetzt.
Die gaschromatographische Analyse ergab folgende Produktzusammensetzung:

32) Vergl. J.D.Roberts und R.Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 2509 (1951)

20% Kohlenwasserstoff, 28% einer nicht identifizierten Verbindung, 9% Methylcyclopropylketon und 43% Pentadienol.

Trennung und Identifizierung der Solvolyseprodukte.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Produkte, die sich bei den Solvolysen gebildet hatten, mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert. Die Retentionszeiten der Produkte und die der Vergleichssubstanzen dienten zur Identifizierung. Außerdem wurden die Substanzen präparativ gaschromatographisch getrennt und anhand ihrer Infrarot-Spektren mit Hilfe von Vergleichspräparaten die Struktur festgestellt. Für den infrarotspektroskopischen Nachweis des Dreirings sind Banden in drei Spektralbereichen zu verwenden: Die Bande von 850 bis 870 cm^{-1} (CH-wagging-Schwingung), die Bande von 1000 bis 1030 cm^{-1} (Ringdeformationsschwingung) und Banden im Bereich von 3000 bis 3100 cm^{-1} (CH-Valenz-Schwingung). Man kann vor allem die Bande im Bereich von 1000 bis 1030 cm^{-1} als charakteristisch für den Dreiring betrachten.[33]
Ebenso zeigten die Allen-Verbindungen eine charakteristische Bande bei 1940 bis 1960 cm^{-1}.[34]

---

33) M.Hanack, H.Eggensperger und S.Kang, Chem.Ber. 96, 2532 (1963).

34) Vergl. J.H.Wotiz und W.D.Celmer, J.Amer.chem.Soc. 74, 1860(1952).

Die Ergebnisse der Solvolysen von Pentadien-yl-Naphthylsulfonat sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle I

	Bromid + Ag_2O	Hydro-lyse	Aceto-lyse	Formo-lyse	Metha-nolyse	Aminver-kochung
Pentadienol oder dessen Acetat, Formiat, $-OCH_3$	44%	52%	53%	3%	91,6%	43%
Methyl-cyclopropyl-keton	32%	37%	20%	80%	--	9%
Methylen-cyclopropyl-carbinol d. Formiat, Acetat			7,5%	5%		
Kohlenwas-serstoffe, nicht iden-tifiziert	7%	Spuren	7,7%	Spuren	8%	20%
	17% nicht umges. Bromid					28% nicht identifi-zierte Verbindung

Die Ergebnisse der Solvolysen von Hexadien-(3,4)-yl-naphthylsulfonat sind in Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II

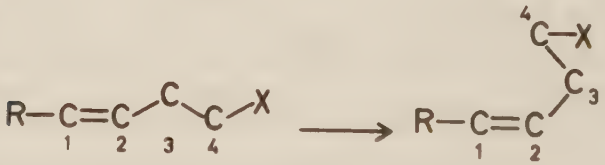
	Hydrolyse	Formolyse
Hexadienol bzw. das Formiat	23%	13%
Äthylcyclopropylketon	40%	51%
Kohlenwasserstoff, nicht identifiziert	32%	36%

Mechanismus der Umlagerung.

Die Bildung von Cyclopropylcarbinylverbindungen aus einer geeigneten Homoallylverbindung unter Solvolysebedingungen ist an bestimmte Voraussetzungen gebunden, die im folgenden kurz geschildert seien.

Der Substituent am primären Kohlenstoffatom 4 (XXIII) muß sich als Anion, d.h. unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaares ablösen. Die Reaktion muß dabei nach S_N1 ablaufen, wobei sich ein mehr oder weniger freies Carbeniumion ausbildet. Nucleophile Substitutionsreaktionen an primären Kohlenstoffatomen verlaufen normalerweise aber nach einem S_N2-Mechanismus, wie die Solvolyse von primären Halogeniden oder die von

primären Toluolsulfonsäureestern zeigt.[35] Durch den Nachbargruppeneinfluß der Doppelbindung kommt es aber von Anfang an zu einer Beteiligung der Doppelbindung an der Ionisierung, so daß bei Homoallylverbindungen die Ionisierung mit einem hohen Anteil an S_N1-Charakter abläuft. Ein S_N1-Mechanismus wird weiterhin durch Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante begünstigt, die eine rasche Ablösung des Substituenten begünstigen.



XXIII XXIV

Unter dem Einfluß des Lösungsmittels kommt es nun zur Ausbildung eines Prädissoziationszustandes, wobei eine gerichtete positive Ladung auftritt. Das so entstehende Carbeniumion ist unsymmetrisch solvatisiert, da sich der Substituent immer noch in nächster Nähe befindet. Erst, wenn sich X ganz abgelöst hat, wird die Solvatation symmetrisch. Damit das Kation mit der Doppelbindung reagiert, muß der Substituent X die anti-Lage in Bezug auf die Doppelbindung einnehmen.

Damit es zur Überlappung der p-Orbitale und damit zur Ausbildung des Dreiringes kommen kann, muß die Homoallylverbindung eine günstige Konformation einnehmen. Normalerweise liegt eine aliphatische Verbindung in der thermodynamisch stabilsten, der gestreckten Form (XXIII) vor. Durch Drehung

---

35) Vergl. E.S.Gould, Mechanismus und Struktur in d.org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1962, S.299.

um die C_2-C_3-Achse kann das Molekül aber eine gewinkelte Konformation einnehmen (XXIV). Da die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Konformationen gering ist (ca. 2-3 kcal/Mol), kann man annehmen, daß bei Raumtemperatur die gewinkelte Konformation immer zu einem gewissen Teil vorliegen wird. In dieser gewinkelten Form liegt die günstigste Konformation für eine Überlappung des vakanten p-Orbitals am Kohlenstoffatom 4 mit den p-Orbitalen der Doppelbindung an C_2 und C_1 vor, so daß es zur Dreiringbildung kommen kann.

Von Winstein und Simonetta[36] wurde die Delokalisierungsenergie des Homoallylsystems nach einer halbempirischen Methode berechnet. Für die Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital von C_2 und dem vakanten p-Orbital von C_4 schätzen sie eine Resonanz-Stabilisierung von 6 kcal/Mol. Durch die Ladungsdelokalisierung der positiven Ladung im Cyclopropylcarbinyl-System wird der durch die Ausbildung des Dreirings verursachte Mehrbetrag an Spannungsenergie kompensiert. Nach der Bildung der Dreiringbindung zwischen den Atomen C_4 und C_2 erfolgt der nucleophile Angriff des Lösungsmittels, z.B. OH^- oder CH_3O^- am C_1, so daß es zur Bildung von Alkoholen oder Äther kommt.

Aber auch durch E_1-Abspaltung kann es zur Stabilisierung des Systems kommen und damit zur Bildung von Kohlenwasserstoffen. Ebenso dürfte bei der Reaktion des Bromids mit Silberoxid die Bildung der Kohlenwasserstoffe nach einem E_1-Mechanismus erfolgen.

Besonderheiten des Allen-Systems.

Wie das Ergebnis der Produktzusammensetzung zeigt, kommt es beim Allen-System ebenfalls zu einer Umlagerungsreaktion und zur Ausbildung eines Cyclopropanringes. Daraus läßt sich

---

36) M.Simonetta und S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 76, 18(1954).

schließen, daß sich das Allen-System im Prinzip nicht von einem normalen Homoallyl-System unterscheidet.

Für eine eingehendere Diskussion der Umlagerung von Allen-Verbindungen soll zunächst auf die Bindungsverhältnisse eingegangen werden.

Bei einer Allenbindung werden vom zentralen Kohlenstoffatom aus $2p\sigma$-Bindungen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen betätigt. Die beiden verbleibenden π-Elektronen auf der $2p_y$- und $2p_z$-Bahn bilden mit den π-Elektronen der beiden Methylengruppen zwei π-Bindungen aus, die senkrecht aufeinander stehen.[37] Die beiden durch die H-Atome und den dazugehörigen Kohlenstoff festgelegten Ebenen der CH_2-Gruppen sind um 90° gegeneinander verdreht. Es kann bei kumulierten Doppelbindungen zu keiner Wechselwirkung kommen, da die π-Elektronen senkrecht aufeinander stehen und es damit nicht zur Überlappung kommen kann. Andererseits kann die Allenbindung aber nicht wie eine isolierte Doppelbindung behandelt werden, dem widerspricht der C-C-Abstand im Allen-Molekül, der mit 1,309 Å um 0,024 Å kürzer ist als die normale Äthylen-Bindung.[38]

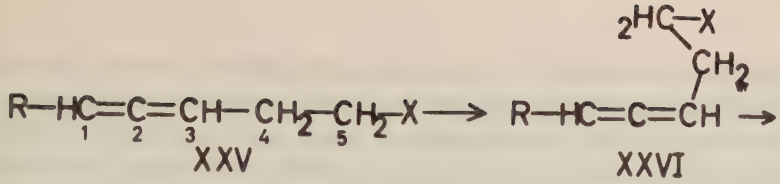
Die einer Homoallylumlagerung vergleichbare Reaktion unter Bildung einer Cyclopropanverbindung kann folgendermaßen formuliert werden:

---

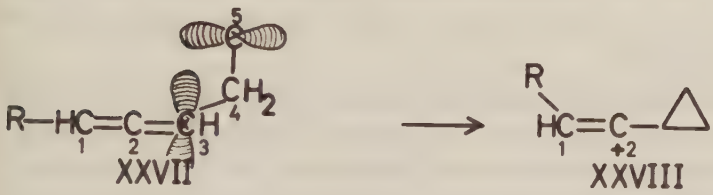
37) H.A.Staab, Einführung i.d.theor.org.Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Berstr., 1959, S.139.

38) L.Pauling, Die Natur der chem. Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1962, S.221.

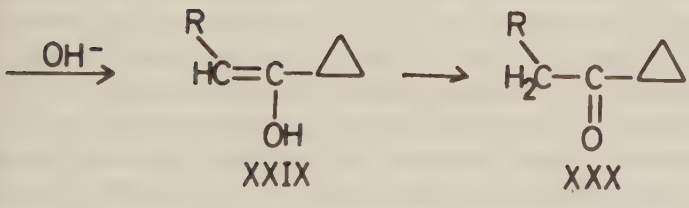
G.Herzberg und B.P.Stoicheff, Nature (London) 175, 79 (1955).



XXV XXVI



XXVII XXVIII



XXIX XXX

Wie bereits beschrieben, kann sich die für eine Überlappung des sich ausbildenden vakanten p-Orbitals mit den p-Orbitalen der Doppelbindung zwischen C_2 und C_3 günstige Konformation (XXVI) leicht einstellen.

Befindet sich statt der Vinylgruppe am Kohlenstoffatom 2 eine oder zwei Methylgruppen, dann erhält man bei der Umsetzung der Bromide mit Silberoxid nahezu ausschließlich Dreiringprodukt[20], während bei der Umsetzung der entsprechenden Allen-Verbindung (XXV, R=H, X=Br) nur zu 32% Methylcyclopropylketon gefunden wurde. Für die Ausbildung von Dreiringprodukt ist es wesentlich, die Frage zu untersuchen, wie groß die Stabilität des sich ausbildenden Kations ist. Das von

Hanack und Schneider[39] vorgeschlagene Modell für die Interpretation der Homoallylumlagerung zeigt, daß die Produktzusammensetzung bei einer Homoallylumlagerung von der Stabilität der ionischen Zwischenprodukte abhängt, die miteinander in einem thermodynamisch kontrollierten Gleichgewicht stehen. Das sich bei der Umlagerung des Penten-(3)-yl-Systems ausbildende sekundäre Methylcyclopropylcarbinyl-Kation ist resonanzstabilisiert.

Auch bei der Umsetzung des 4-Methyl-Penten-(3)-bromids-(1) mit Silberoxid[20] bildet sich ein stabilisiertes tertiäres Dimethyl-cyclopropylcarbinyl-Kation aus, das stabiler ist als das offenkettige Kation. Bei den Solvolysen der Pentadien-(3,4)-yl-Derivate kommt es zur Ausbildung eines offenkettigen Allen-Kations, das sich zum Vinyl-cyclopropylcarbinyl-Kation (XXVIII) umlagern kann. Wie die hohe Isomerisierungstendenz der Allen-Derivate zeigt, ist die Ausbildung eines Vinyl-Kations gegenüber dem offenkettigen Allen-Kation begünstigt, obwohl die Bildung eines Vinyl-Kations durch die elektronegativen C-Atome der Doppelbindung erschwert wird. Die Konjugationsenergie zwischen dem Dreiring und der α-ständigen Doppelbindung könnte möglicherweise mit zur Stabilisierung des Vinyl-cyclopropylcarbinyl-Kations beitragen. Durch die Einführung einer Methylgruppe im Hexadien-(3,4)-yl-System (XXV, R=CH_3) kann sich das Vinyl-Kation leichter ausbilden als im Pentadien-(3,4)-yl-System.

Nach der Ausbildung der Dreiringbindung C_3-C_5 ist der Sitz der positiven Ladung am Kohlenstoffatom 2 (XXVIII). Die nucleophile Substitution durch ein Lösungsmittelmolekül führt zu den Estern von Methylencyclopropylcarbinol. Es gelang nicht, diese Enole zu isolieren, da bei der Aufarbeitung die leicht hydrolisierbaren Ester zum Enol verseift wurden, das sich sofort zum Methylcyclopropylketon umlagerte. Das Auftreten geringer Mengen wurde nur mit Hilfe der Gaschromatographie wahrscheinlich gemacht.

39) M.Hanack und H.J.Schneider, Tetrahedron(London) 20, 1863 (1964

Wie Tabelle I und II zeigen, hängt die Produktzusammensetzung der Solvolysen von dem verwendeten Lösungsmittel ab. Bei der Hydrolyse des Bromids und des Naphthylsulfonats wurde zu ca. 35% Methylcyclopropylketon gefunden. Die Methanolyse lieferte kein Dreiringprodukt, bei der Formolyse entstand aber zu 80% Methylcyclopropylketon.

Ganz allgemein kann gesagt werden ,daß die Geschwindigkeit einer Solvolyse umso schneller verläuft, je höher die Ionisierungsstärke des Lösungsmittels ist. Mit Hilfe der von Winstein und Grunwald[40] gefundene Gleichung kann die Ionisierungsstärke eines Lösungsmittels bestimmt werden. Die Relativwerte für die Ionisierungsstärke verschiedener Lösungsmittel wurden von Grunwald angegeben, wobei 80%iges Äthanol gleich 0 gesetzt wird: Essigsäure -1,63, Methanol -1,05, Wasser +3,56, Ameisensäure +2,08. Je größer die Ionisierungsstärke ist, umso größer wird der S_N1-Anteil der Reaktion und damit die Möglichkeit zur Ausbildung eines umlagerungsfähigen Carbeniumions sein. Andererseits muß die Nucleophilie des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden. Die Methanolyse von Pentadien-(3,4)-yl-naphthyl-sulfonat ergab nur offenkettigen Methyläther neben wenig Kohlenwasserstoff. Durch die starke Nucleophilie des Methanols erfolgt die Substitution im wesentlichen nach S_N2, so daß es nicht zur Ausbildung eines umlagerungsfähigen Kations kommt. Ein ähnliches Beispiel wurde bei der Äthanolyse von Dimethylallylchlorid beobachtet,[41] das mit anderen Lösungsmitteln eine Allylumlagerung einging, nicht aber mit dem stark nucleophilen Äthanol. Dies wurde damit erklärt, daß das entstehende Allylkation sofort nach seiner Entstehung mit Äthanol reagiert.[42]

---

40) E.Grunwald und S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 70, 846(1948).

41) P.B.D.de la Mare und C.A.Vernon, J.chem.Soc.(London) 1954, 2564.

42) E.S.Gould, Mechanismus und Struktur i.org.Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1962, S.342.

Dagegen wird eine Umlagerung durch Ameisensäure in doppelter Hinsicht begünstigt. Einerseits hat die hohe Ionisierungsstärke bevorzugt einen Mechanismus nach S_N1 zur Folge, wodurch ein umlagerungsfähiges Kation gebildet wird. Andererseits erlaubt die geringe Nucleophilie der Ameisensäure[43], daß sich das Kation zuerst umlagert und dann substituiert wird, so daß die Bildung von 80% Methylcyclopropylketon gut zu erklären ist.

Die Solvolyse in Essigsäure lieferte nur 28% Dreiringprodukt, obwohl die Nucleophilie dieses Lösungsmittels ebenfalls gering ist. Dagegen ist die Ionisierungsstärke von Essigsäure erheblich schwächer, so daß die Reaktion zum Teil nach S_N2 abgelaufen ist, wie der hohe Anteil an offenkettigem Alkohol zeigt.

Bei der Umsetzung von Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1) mit salpetriger Säure wurde 45% Pentadien-(3,4)-ol-(1) und nur 9% Methylcyclopropylketon gefunden (vgl. Tab.I). Das sich aus der Diazoniumverbindung spontan bildende Carbeniumion ist sehr energiereich ("hot carbeniumion")[44]. Dieses energiereiche Kation stabilisiert sich nun im wesentlichen durch Reaktion mit den Lösungsmittelmolekülen. Zu einer anchimeren Beteiligung der Doppelbindung kommt es nicht, da diese nicht von Anfang an in die Reaktion eingreift, wie es bei den Solvolysereaktionen der Fall ist. Da die Stabilisierung des Kations ohne eine Beteiligung der Doppelbindung erfolgt, so ist es nicht erstaunlich, daß sich nur zu einem geringen Teil Dreiringprodukt gebildet hat.

---

43) J.Hine, Reaktivität und Mechanismus i.d.org.Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960, S.138.

44) M.S.Silver, M.C.Caserio, H.E.Rice und J.D.Roberts, J.Amer. chem.Soc. 83, 3671(1961).

C) Acetylen-Verbindungen [45]

a) Darstellung von Pentin-(3)-ol-(1)

Pentin-(3)-ol-(1) wurde in einer Eintopfreaktion nach einer von Schulte[46] angegebenen Vorschrift synthetisiert. In flüssigem Ammoniak wurde aus Acetylen und Natrium Mono-Natriumacetylid bereitet, das mit Methylbromid zu Propin umgesetzt und mit frisch dargestelltem Natriumamid in dessen Natriumverbindung übergeführt wurde. Propin-Natrium wurde 15-20 Stunden mit Äthylenoxid umgesetzt. Jedoch konnte bei dieser Reaktion kein Pentin-(3)-ol-(1) isoliert werden, sondern es hatte sich ein Gemisch höher siedender Alkohole gebildet, die im Infrarot-Spektrum eine endständige Acetylenbande bei 3300 cm^{-1} zeigte. Offenbar ist eine Verschiebung der Dreifachbindung an das Kettenende eingetreten. Diese Beobachtung machte schon Bourguel[47], der disubstituierte Acetylenverbindungen mit Natriumamid umsetzte und besonders bei Verbindungen mit der Acetylenbindung in 2-Stellung eine Verschiebung der Dreifachbindung ans Kettenende beobachtete. Wahrscheinlich wird unter dem Einfluß des stark alkalischen Natriumamids ein Proton abgespalten, wobei es zur Ausbildung einer Allenverbindung kommt. Reagiert der Wasserstoff der endständigen Acetylengruppe irreversibel mit dem Natriumamid, so gelangt man zu Acetylenverbindungen, die die Dreifachbindung am Kettenende tragen.[48]

Obwohl die Versuchsbedingungen wiederholt geändert wurden, gelang es nicht, Pentin-(3)-ol-(1) darzustellen. Erst als die Reaktion des Äthylenoxids mit Propin-Natrium bei der Siede-

---

45) zusammenfassend: T.L.Jacobs, The Synthesis of Acetylens in Organic Reactions, Band V.

46) K.E.Schulte und K.P.Reiss, Chem.Ber.87, 964(1954).

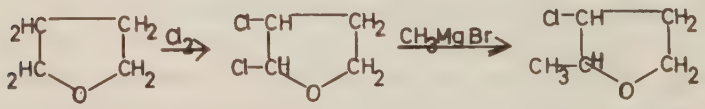
47) Bourguel C.R., hebd.Séances Acad.Sci. 176, 751(1923).

48) D.J.Cram, G.S.Hammond und W.Lwowski, Reaktionsmechanismen i.d.org.Chemie, S,Hirzel Verlag, Stuttgart, 1962.

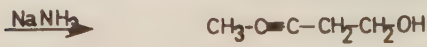
temperatur des Ammoniaks durchgeführt wurde, konnte Pentin-(3)-ol-(1) in 20%iger Ausbeute isoliert werden.

Da die Ausbeuten bei diesem Syntheseweg zu gering waren, wurde Pentin-(3)-ol-(1) nach einer Vorschrift von Ansell und Brown[49] in einer mehrstufigen Synthese durch Umsetzung von cis-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran mit Natriumamid dargestellt.

Zur Darstellung von 2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran[50] wurde Tetrahydrofuran unter wasserfreien Bedingungen chloriert und in 80%iger Ausbeute 2,3-Dichlortetrahydrofuran (XXXII) isoliert. Das Dichlorprodukt wurde anschliessend in einer Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt, wobei sich in guter Ausbeute cis- und trans-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran (XXXIII) bildete. Gemäß der Auwers-Skita Regel hatte das cis Isomere einen um 15° höheren Siedepunkt und konnte leicht durch Destillation vom trans Isomeren abgetrennt werden.



XXXI XXXII XXXIII



XXXIV

Das gaschromatographisch einheitliche cis-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran wurde mit frisch bereitetem Natriumamid in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach dem

49) M.F.Ansell und S.S.Brown, J.chem.Soc.(London) 1957, 1788.
50) L.Crombie und S.H.Harper, ibid. 1950, 1714.

Aufarbeiten konnte in über 40%iger Ausbeute einheitliches Pentin-(3)-ol-(1) erhalten werden. Das Infrarot-Spektrum zeigte eine Acetylenbande bei 2220 cm^{-1}.

Die Umsetzung von β-Halogenäthern mit Natriumamid ist eine einfache und bequeme Reaktion zur Darstellung von Acetylen-Alkoholen. Die Bildung der Acetylenverbindung verläuft dabei vermutlich in einem zweistufigen Prozess.[51] Durch den Einfluß des Natriumamids kommt es zur Abspaltung von Chlorwasserstoff, die durch die trans-Lage von H und Cl im cis Isomeren begünstigt ist. Unter Abspaltung eines Protons und Ringöffnung bildet sich anschliessend der Acetylenalkohol.

b) Pentin-(3)-bromid-(1)

Das Bromid wurde zunächst aus dem Acetylen-Alkohol durch Umsetzung mit Phosphortribromid dargestellt. Bei dieser Reaktion bildet sich jedoch eine durch Destillation nicht abtrennbare Verunreinigung und das Bromid war nur in geringer Menge entstanden (22%). Auch Schulte[46] erhielt bei der Darstellung der Bromide von Alkin-(3)-olen nur geringe Ausbeuten, die aber erheblich besser sind, wenn sich die Acetylengruppe in 2- oder 4-Stellung zur OH-Gruppe befindet. Ähnlich reaktionsträge verhalten sich die Brom-Alkine. So beobachtete Schulte, daß die Überführung der 1-Brom-Alkine in die entsprechenden Nitrile gut gelingt, nicht aber bei 1-Brom-alkin-(3)-Verbindungen. Schulte nimmt daher an, daß der hemmende Einfluß der Dreifachbindung in 3-Stellung auf die Reaktionsfähigkeit einer funktionellen Gruppe durch einen induzierten alternierenden Effekt bedingt wird, da der Reaktionsverlauf normal ist, wenn sich die Dreifachbindung in 2- oder 4-Stellung befindet.

51) G. Eglinton, E.R.H.Jones und M.C.Whiting, J.chem.Soc. (London) 1952, 2873.

In wesentlich besseren Ausbeuten wurde Pentin-(3)-bromid-(1) durch Umsetzung mit Triphenylphosphitdibromid[28] dargestellt. Aus Triphenylphosphit und Brom wurde das Triphenylphosphitdibromid bereitet, das sofort mit dem Alkohol ohne Zusatz von Pyridin zur Reaktion gebracht wurde. Die Umsetzung des Alkohols war quantitativ, ohne daß es zur Addition von Brom an die Dreifachbindung kam.

c) Pentin-(3)-yl-amin-(1)

Schulte und Goes[52] versuchten Alkin-Amine durch Umsetzung der Halogene mit Hexamethylentetramin zu erhalten. Auch hier wurde beobachtet, daß die Reaktionsbereitschaft des Halogenids stark von der Stellung der Dreifachbindung abhängt. Befindet sich die Dreifachbindung in 1,2-Stellung, also in unmittelbarer Nachbarschaft zum Halogen, so tritt keine Reaktion ein, während bei der Lage der C≡C-Bindung in 2,3-Stellung sich in kurzer Zeit und in guter Ausbeute das Alkinylhexammoniumhalogenid bildet. Alkin-Bromide, die in 3,4-Stellung die Dreifachbindung tragen, reagieren nur schwach mit Hexamethylentetramin. Wie man sieht, hängt die Reaktionsbereitschaft des Halogens wesentlich von der Lage der Dreifachbindung ab und ist am günstigsten, wenn sich die C≡C-Bindung in 2,3-Stellung zum Halogen befindet.

Es wurde daher für die Darstellung von Pentin-(3)-yl-amin folgender Syntheseweg[29] beschritten: Der Acetylen-Alkohol wurde in sein Tosylat überführt, das mit Natriumazid in glatter Reaktion zum Azid umgesetzt wurde. Dieses wurde sofort mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Amin reduziert. In 67%iger Ausbeute konnte reines Pentin-(3)-yl-amin gewonnen werden, das durch sein Benzoat charakterisiert wurde (Schmp. 102-103°).

---

52) K.E.Schulte und M.Goes, Arch.Pharmaz. 290, 118(1957).

D) Solvolysen der Pentin-(3)-yl-Derivate.

a) 1-Brom-Pentin-(3) wurde 28 Stunden bei 40° mit Silberoxid umgesetzt. Es wurde folgende Produktzusammensetzung gefunden: 8% Kohlenwasserstoff, 76% nicht umgesetztes Bromid, 16% Pentin-(3)-ol-(1). Der große Anteil an Ausgangsmaterial zeigt, daß Pentin-(3)-bromid erheblich reaktionsträger ist als die entsprechende Verbindung, die in 3-Stellung eine Doppelbindung trägt. Die Umsetzung von Penten-(3)-bromid bei Raumtemperatur mit Silberoxid erfolgt quantitativ.[20)]

b) Deshalb wurde bei der Solvolyse des Pentin-(3)-bromids mit 10%iger Kaliumcarbonatlösung die Reaktionszeit auf 40 Stunden erhöht, bei einer Reaktionstemperatur von 85°. Folgende Produktzusammensetzung wurde gefunden: 2,6% Kohlenwasserstoff, 3,3% nicht umgesetztes Bromid, 94% Pentin-(3)-ol-(1).

c) Methanolyse

Pentin-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat wurde in einem Überschuß von absolutem Methanol mehrere Tage unter Zusatz von Calciumcarbonat solvolysiert. Neben Kohlenwasserstoff hatte sich zu 82% der Methyläther des Pentin-(3)-ols-(1) gebildet.

d) Formolyse

Unter Zugabe von Natriumformiat wurde Pentin-(3)-yl-β-naphthylsulfonat 10 Tage bei 70° in absoluter Ameisensäure solvolysiert. Etwa 70% des Naphthylsulfonates hatte sich umgesetzt. Die Analyse der Solvolyseprodukte ergab: 12% 2-Methylcyclobutanon, 49% des Formiats von Pentin-(3)-ol-(1) und 39% Pentin-(3)-ol-(1).

2-Methylcyclobutanon wurde durch sein Infrarot-Spektrum identifiziert, dessen Keto-Bande bei 1785 cm^{-1} liegt, was für Cyclobutanone charakteristisch ist. Außerdem wurde das Reaktionsgemisch mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Die bei dieser Reduktion entstandenen isomeren 2-Methylcyclobutanole

wurden mit Hilfe eines Vergleichspräparates§) von cis- und trans-2-Methylcyclobutanol gaschromatographisch verglichen.

e) Desaminierung

Pentin-(3)-yl-amin-(1) wurde mit Natriumnitrit in perchlorsaurer Lösung umgesetzt. Die Analyse ergab: 13% eines sekundären Acetylenalkohols und 86% Pentin-(3)-ol-(1). Durch Hydrid-Verschiebung war es zur Ausbildung eines sekundären Acetylenalkoholes gekommen, dessen Infrarot-Spektrum die Banden einer sekundären OH-Gruppe und eine Acetylenbande (2220 cm^{-1}) zeigten.

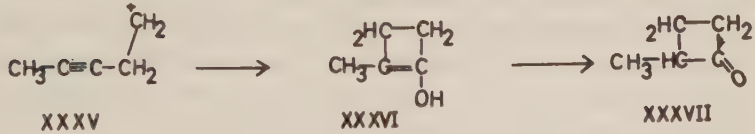
Diskussion der Ergebnisse der Solvolysen des Pentin-(3)-yl-Systems.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Hydrolyse des Bromids, sowie bei der Methanolyse des p-Toluolsulfonats neben wenig Kohlenwasserstoff ausschließlich der nicht umgelagerte Acetylenalkohol, bzw. dessen Methyläther gebildet wird. In beiden Fällen konnte kein Hinweis für die Bildung einer Cyclopropanverbindung erhalten werden.

Im Gegensatz dazu konnte bei der Formolyse des Naphthylsulfonats des Pentin-(3)-ols-(1) ein Umlagerungsprodukt gefunden werden, welches mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie und der Gaschromatographie als ein Vierring-Keton identifiziert wurde. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu einem Isomerengemisch des 2-Methylcyclobutanols, so daß es sich bei dem gebildeten Keton nur um das 2-Methylcyclobutanon handeln kann. Damit ist unseres Wissens nach der erste Fall

§) Herrn Professor Dr. J.D. Roberts, California Institute of Technology, Pasadena, sei für die Überlassung einer Probe von 2-Methylcyclobutanol gedankt.

einer Cyclisierungsreaktion, vergleichbar einer Homoallylumlagerung, bei einem System mit einer Acetylenbindung aufgefunden worden. Der Mechanismus dieser ungewöhnlichen Umlagerung muß noch im einzelnen untersucht werden, doch spricht die Abwesenheit von Methylcyclopropylketon für eine direkte Bildung des 2-Methylcyclobutanons aus der Acetylenverbindung. Die Möglichkeit einer Primärisomerisierung der Acetylenverbindung zur entsprechenden Allenverbindung unter dem Einfluß der Ameisensäure kann damit ziemlich sicher ausgeschlossen werden. Eine mögliche Deutung der Bildung des 2-Methylcyclobutanons ist in den Formeln (XXXV - XXXVII) gegeben.



XXXV XXXVI XXXVII

Die geringe Umlagerungstendenz einer Acetylenverbindung im Vergleich zu den Homoallyl- und Allen-Verbindungen findet ihre Erklärung in den besonderen Bindungsverhältnissen der Dreifachbindung.

Eine Dreifachbindung setzt sich aus einer σ- und zwei π-Bindungen zusammen. Die σ-Bindung des Acetylens sind sp-hybridisierte Bindungen, die linear angeordnet sind. Die beiden Elektronen auf den $2p_y$- und $2p_z$-Bahnen der beiden Kohlenstoffatome überlappen zu zwei senkrecht zueinander und senkrecht zu der Atomverbindungslinie stehenden π-Bindungen.[53] Diese beiden aufeinander senkrecht stehenden π-Bindungen im Acetylenmolekül bedingen eine um die C-C-Achse rotations-

53) H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1959, S.69.

symmetrische Verteilung der Elektronen. Die Bindungslänge der Acetylen-Dreifachbindung ist mit 1,207 Å gegenüber der Bindungslänge der Doppelbindung (1,353 Å) erheblich verkürzt.[54] Aufgrund von physikalisch-chemischen Messungen wurde gezeigt, daß die π-Elektronen der C≡C-Bindung fester gebunden sind als die der Äthylen-Bindung.[55]

Für das reaktive Verhalten der Dreifachbindung ist es wesentlich, die Bindungsenergie der π-Bindung zu bestimmen. Bohlmann[56] berechnete, daß die π-Bindungsenergie der Acetylen-Bindung um 15% höher liegt als die der Äthylen-Bindung, da die Werte der Überlappungsintegrale der π-Bindung mit kleiner werdendem C-C-Abstand rasch ansteigen, während die der σ-Bindung nur unwesentlich verändert werden. Bohlmann[57] machte die Beobachtung, daß Acetylene schneller mit nucleophilen Agentien reagieren als Olefine. Eine Erklärung dafür ist die besondere Elektronenstruktur der Dreifachbindung. Bei Acetylenen kommt es durch die Konzentrierung von drei Bindungselektronenpaaren zu einer gewissen Asymmetrie in der Elektronenverteilung, das bedeutet aber auch eine Asymmetrie in der Abschirmung des kugelsymmetrischen Kernfeldes, so daß die Kohlenstoffatome gegenüber nucleophilen Agentien weniger stark abgeschirmt sind als bei den Kohlenstoffatomen einer Äthylenbindung. Dagegen verlaufen elektrophile Reaktionen, die bei der Doppelbindung im Vordergrund stehen, langsamer, wie das Beispiel der Addition von Halogenwasserstoff an die Dreifachbindung zeigt.

Die bei einer Homoallylumlagerung erfolgende elektrophile Addition eines Kations an eine π-Bindung ist also bei der Dreifachbindung eingeschränkt. Außerdem ist die Bindungsener-

54) L.Pauling, Die Natur der chem.Bindung, Verlag Chemie, Weinh Bergstr., 1962, S.218.

55) A.D.Walsh, Quart.Rev. 2, 73(1948).

56) F.Bohlmann, H.Sinn, J.Politt und E.Inhoffen, Chem.Ber. 89, 1281(1956).

57) F.Bohlmann, Angew.Chem. 69, 82(1957).

gie der C≡C-Bindung, wie oben erwähnt, um 15% höher als die der olefinischen Bindung, so daß es nicht so leicht zu einer Delokalisierung der π-Elektronenwolke kommen kann.

Es hat sich gezeigt, daß die Cyclisierung von Acetylenverbindungen unter ionischen Bedingungen nur unter den besonders günstigen Voraussetzungen der Formolyse möglich ist. Die hohe Ionisierungsstärke der Ameisensäure erzwingt einen Reaktionsverlauf nach S_N1, und es kann zu einer elektrophilen Addition eines Kations an eine Dreifachbindung kommen, obwohl sich die Acetylenbindung elektrophilen Additionen gegenüber reaktionsträger als die Doppelbindung verhält.

Die Reaktionsfähigkeit einer Dreifachbindung wird jedoch wesentlich gesteigert, wenn die Reaktion unter der Einwirkung von Radikalbildnern abläuft. So verlaufen Halogenanlagerungen an Acetylen unter der Einwirkung von Licht sehr viel schneller.

M.Julia und C.James[58] gelang es, Acetylenverbindungen unter radikalischen Bedingungen zu cyclisieren. Bei der Umsetzung von Cyano-(2)-Heptin-(6)-carbonsäureäthylester mit Peroxyden kommt es zwischen Kohlenstoffatom 2 und der Acetylenbindung zum Ringschluß, so daß 6-Methylen-2-Cyano-1-Cyclopentancarbonsäureäthylester erhalten wurde. In einer ähnlichen Reaktion wurden Cyclohepten-(3)-Derivate aus offenkettigen Acetylen-Derivaten erhalten.

---

58) M.Julia und C.James, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 255, 956 (1962).

Homoallylalkohole

1. cis-Penten-(3)-ol-(1)

Eine elegante Methode zur Darstellung aliphatischer cis-Alkohole ist die teilweise katalytische Reduktion von Acetylenverbindungen zu den entsprechenden Olefinen.[59] Pentin-(3)-ol-(1) wurde mit Palladium auf Calciumcarbonat als Katalysator mit der berechneten Menge Wasserstoff hydriert.[60] In guter Ausbeute wurde gaschromatographisch einheitliches cis-Penten-(3)-ol-(1) erhalten. Die Bildung von trans-Penten-(3)-ol-(1) konnte nicht nachgewiesen werden.

2. trans-Penten-(3)-ol-(1)

Die säurekatalytische Ringöffnung von Cyclopropylcarbinolen führt zu den thermodynamisch stabileren Homoallylalkoholen. Um jedoch zu einheitlichen Alkoholen zu gelangen, konnte diese Methode nicht angewendet werden.
Käufliches Methylcyclopropylketon wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in guter Ausbeute zu Methylcyclopropylcarbinol reduziert.[61] Durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure kam es unter Ringöffnung zur Bildung von Penten-(3)-bromid-(1).[62] Das Bromid wurde mit Kaliumacetat in Eisessig in das entsprechende Acetat übergeführt, das bei der Verseifung ein Gemisch von ca. 30% cis- und 70% trans-Penten-(3)-ol-(1) ergab.

Für den Vergleich der Solvolysegeschwindigkeiten von cis- und trans-Penten-(3)-yl-naphthylsulfonat wurde gaschromatogra-

59) Vgl. R.A.Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis Butterworth Scientific Publications, London 1955.

60) L.Crombie und S.H.Harper, J.chem.Soc.(London) 1950, 873.

61) Vgl. V.A.Slabey und P.H.Wise, J.Amer.che.Soc. 71, 3252(19

62) Vgl. M.Julia, S.Julia und J.A.du Chaffaut, Bull.Soc.chim. France 1960, 1735.

phisch reines trans-Penten-(3)-ol-(1) durch Drehbanddestillation gewonnen.

3. Solvolysen von Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

a) Methanolyse

Das Toluolsulfonat des cis-Penten-(3)-ols-(1) wurde unter Zugabe von Calciumcarbonat in absolutem Methanol solvolysiert. Die Analyse der Solvolyseprodukte ergab: 71% des Methyläthers von cis-Penten-(3)-ol-(1) und 29% des Methyläthers von Cyclopropylcarbinol neben wenig Kohlenwasserstoff. Eine Umlagerung zum Methyläther des trans-Penten-(3)-ols-(1) war nicht eingetreten. Die hohe Nucleophilie des Lösungsmittels hatte eine vollständige Isomerisierung zum Cyclopropylcarbinylderivat verhindert.

Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von Hanack und Görler[20] bei der Methanolyse des Toluolsulfonats von trans-Penten-(3)-ol-(1) gefunden, wobei sich 31% Methyläther des Penten-(3)-ols-(1), 33% Methyläther des Cyclopropylcarbinols, sowie 36% eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs (trans Piperylen) gebildet hatten.

b) Acetolyse

Die bei der Umsetzung mit Eisessig entstandenen Acetate wurden sofort mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Alkoholen reduziert und die Produkte, die sich gebildet hatten, gaschromatographisch analysiert: 48% Methylcyclopropylcarbinol, 43% cis-Penten-(3)-ol-(1) und 9% trans-Penten-(3)-ol-(1).

Der größere Anteil an Dreiringprodukt gegenüber der Methanolyse ist durch die geringe Nucleophilie der Essigsäure bedingt. Die Bildung von trans-Penten-(3)-ol-(1) kann damit erklärt werden, daß das Acetat des Methylcyclopropylcarbinols unter dem Einfluß der Essigsäure zum Teil wieder zum thermo-

dynamisch stabileren Acetat des trans-Penten-(3)-ols-(1) umlagert. Ebenso kann sich Phenylcyclopropylcarbinyl-acetat unter den Bedingungen der Acetolyse zum offenkettigen Phenylbuten-(3)-yl-acetat umlagern.[21] Dabei können Acetate unter Umständen auch eine anormale Spaltung zwischen dem Sauerstoff und der Alkylgruppe erleiden, so daß sich das thermodynamisch stabilste Homoallylderivat bildet.

4. Reduktion von cis- und trans-Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat mit Lithiumaluminiumhydrid.

Story[63] fand, daß sich bei der Reduktion des 7-Norbornadienylchlorids mit Lithiumaluminiumhydrid das hochgespannte Tricyclo-$\left[4.1.0.0^{3,7}\right]$-hepten-(4) bildet. Auch das 7-Anti-Norbornenyl-p-toluolsulfonat konnte mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum Tricyclo-$\left[4.1.0.0^{3,7}\right]$-heptan reduziert werden.[64]

Es lag nahe, diese Versuche auf ein aliphatisches System zu übertragen. Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat wurde in absolutem n-Butyläther mit Lithiumaluminiumhydrid zur Reaktion gebracht. Es wurde Butyläther als Lösungsmittel verwendet, um die entstehenden, niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe vom Lösungsmittel abtrennen zu können. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß sich zwei Produkte, cis- und trans-Penten-(3), gebildet hatten. Die Infrarot- und Kernresonanzspektren zeigten die trans-, bzw. cis-Banden, es konnte jedoch dadurch nachgewiesen werden, daß sich kein Äthylcyclopropan gebildet hatte.

63) P.R.Story, J.Amer.chem.Soc. 83, 3347(1961).
64) H.C.Brown und H.M.Bell, ibid. 85, 2324(1963).

Unter den Bedingungen der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion kann es beim Penten-(3)-yl-System nur zu einem geringen Teil zu einer Beteiligung der Doppelbindung kommen. Daher ist die Reaktion sehr wahrscheinlich nach einem S_N2-Mechanismus abgelaufen, ohne daß sich ein Carbeniumion ausbildete.

Kinetik

Die bei einer Homoallylumlagerung erfolgende, kinetisch kontrollierte Reaktion zu Cyclopropylcarbinyl-Derivaten verläuft unter der Nachbargruppenwirkung der Doppelbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Ionisierung. Allgemein versteht man unter einem Nachbargruppeneffekt ("anchimeric assistance") eine Reaktion, bei der eine, dem Reaktionszentrum benachbarte Gruppe dadurch in das Reaktionsgeschehen eingreift daß sie während des Reaktionsablaufs eine volle oder partielle Bindung zum Reaktionszentrum eingeht.[3)] Nahezu alle funktionellen Gruppen können eine derartige Nachbargruppenbeteiligung eingehen.

Die Reaktionskinetik wurde herangezogen, um ein Maß für die Beteiligung der Doppelbindung, der Allen- und der Dreifachbindung an der Ionisierung der Homoallyl-Derivate zu erhalten.

Folgende Verbindungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln solvolysiert und ihre Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt, außerdem wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von entsprechenden gesättigten Systemen vermessen.

Äthanolyse 60°

β-Naphthylsulfonsäureester	K
cis-Penten-(3)-ol-(1)	$4{,}73 \pm 0{,}024 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}
trans-Penten-(3)-ol-(1)	$6{,}30 \pm 0{,}07 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}
Pentin-(3)-ol-(1)	$1{,}30 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}
n-Pentanol	$8{,}33 \pm 0{,}12 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}

Acetolyse 60°

β-Naphthylsulfonsäureester	K
trans-Penten-(3)-ol-(1)	3,60 ± 0,17 · 10^{-6} sec^{-1}
4-Methyl-Penten-(3)-ol-(1)	4,97 ± 0,13 · 10^{-5} sec^{-1}
Pentadien-(3,4)-ol-(1)	4,89 ± 0,12 · 10^{-7} sec^{-1}
Hexadien-(3,4)-ol-(1)	1,34 ± 0,05 · 10^{-6} sec^{-1}
n-Pentanol	1,44 ± 0,03 · 10^{-7} sec^{-1}
Äthanol	2,13+) · 10^{-7} sec^{-1}

Die Verseifung von primären Alkyl-Halogeniden oder die Esterhydrolyse von primären Sulfonsäureestern verläuft im allgemeinen nach einem S_N2-Mechanismus. Durch die Verwendung von Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätskonstanten und durch die Beteiligung einer Doppelbindung an der Ionisierung wird ein Reaktionsmechanismus nach S_N1 begünstigt. Dagegen beeinflußt ein Lösungsmittel hoher Nucleophilie einen Reaktionsablauf nach S_N2.

So konnten Bartlett und Bank[17] bei dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Cyclopentenyläthyltosylat und der analogen gesättigten Verbindung beobachten, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln gleicher Ionisierungsstärke, aber unterschiedlicher Nucleophilie bei der ungesättigten Verbindung etwa gleich blieben, während die Konstanten der gesättigten Verbindung bei geringerer Nucleophilie um das 200fache abfielen.

+) extrapoliert aus Messungen bei 90°, 80° und 70°.

Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Pentyl- und trans-Penten-(3)-yl-naphthylsulfonat bei der Äthanolyse und der Acetolyse kann ein ähnliches Ergebnis beobachtet werden. So verläuft die Äthanolyse von Pentyl-nahpthylsulfonat etwas schneller als die von trans-Penten-(3)-naphthylsulfonat, während bei der Acetolyse die ungesättigte Verbindung um den Faktor 25 schneller läuft als das gesättigte System. Es ist daher anzunehmen, daß die Solvolyse der gesättigten Verbindung nach einem S_N2-, die der ungesättigten Verbindung nach einem S_N1-Mechanismus abgelaufen ist.

Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung von ungesättigten gegenüber gesättigten Verbindungen ergeben jedoch ein falsches Bild, da es sich um Reaktionen verschiedener Ordnung handelt. Die höhere Nucleophilie und die etwas größere Ionisierungsstärke des Äthanols gegenüber der Essigsäure (berechnet nach der Swain-Gleichung[65]) begünstigen einen S_N2-Mechanismus und damit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des gesättigten gegenüber dem ungesättigten System. Während trans-Penten-(3)-yl-naphthylsulfonat in Essigsäure nur etwas langsamer solvolysiert als in Äthanol, macht sich die geringere Nucleophilie beim S_N2-Mechanismus der gesättigten Verbindung viel stärker bemerkbar.

Die relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des 2-Methyl-Penten-(3)-yl-naphthylsulfonats in Äthanol (K_{60° $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}) [66] und die etwas geringere in Essigsäure lassen sich durch die Ausbildung eines tertiären Dimethylcyclopropylcarbinyl-Kations erklären. Der Einfluß der zweiten Methylgruppe auf die Stabilität des sich ausbildenden Kations bewirkt eine Beschleunigung der Solvolyse um den

---

65) C.G.Swain und C.B.Scott, J.Amer.chem.Soc. 75, 141(1953).
66) K.Görler, Diplomarbeit Tübingen 1962.

Faktor 10 gegenüber dem trans-Penten-(3)-yl-System. Rogan[67] beobachtete sogar eine Geschwindigkeitserhöhung gegenüber dem Äthyl-tosylat[68] bei der Acetolyse von 1200, während ein Vergleich der Acetolyse von Äthyl- und 2-Methyl-Penten-(3)-yl-naphthylsulfonat eine Geschwindigkeitserhöhung von 230 ergab.

Es ist wahrscheinlich, daß das Acetylen-System ebenfalls nach einem S_N2-Mechanismus solvolysiert, da der starke induktive Effekt der Dreifachbindung eine Negativierung des β-ständigen Kohlenstoffatoms zur Folge haben wird. Die hohe Nucleophilie des Äthanols begünstigt die Ablösung des Substituenten nach S_N2, so daß die relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit eine Erklärung darin finden könnte. In einem Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie wurde jedoch unter den präparativen Bedingungen der Formolyse beobachtet, daß sich selbst bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit nur 70% des Naphthylsulfonats umgesetzt hatten. Diese Beobachtung zeigt, daß in einem Lösungsmittel geringer Nucleophilie die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer S_N2-Reaktion absinkt. Die stärkere induktive Elektronenanziehung der Dreifach- gegenüber der Doppelbindung macht sich in deutlichen Unterschieden der Solvolysegeschwindigkeit bemerkbar. So solvolysiert α,α-Dimethylallylchlorid 10^5 mal schneller als α,α-Dimethylpropargylchlorid.[69]

Die kumulierten Doppelbindungen des Allyl-Systems können ebenfalls einen induktiven Effekt auf die Ablösung des Substituenten ausüben. Dies zeigt die etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeit des Pentadien-yl- bzw. Hexadien-yl-Systems gegenüber dem trans-Penten-(3)-yl-System. Der Einfluß der

---

67) J.B.Rogan, J.org.Chem. 27, 3910(1962).

68) Vgl. S.Winstein und H.Marshall, J.Amer.chem.Soc. 74, 1120 (1952).

69) A.Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, McGraw-Hill Co., New York, 1962, S.81

Methylgruppe (beim Hexadien-yl-) kann einen Teil der induktiven Wirkung der Doppelbindung des Allen-Systems wieder kompensieren, so daß Hexadien-(3,4)-yl-naphthylsulfonat dreimal schneller solvolysiert als Pentadien-(3,4)-yl-naphthylsulfonat.

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildung von Cyclopropylcarbinyl-Derivaten wird allgemein durch die Ladungsdelokalisierung der positiven Ladung erklärt. Wie anhand von mehreren Beispielen gezeigt werden konnte[39], entsprechen sich aber die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbildung von Cyclopropylcarbinyl-Derivaten nur in den wenigsten Fällen. Ein ähnliches Ergebnis zeigt ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der gesättigten Verbindung mit der von cis- und trans-Penten-(3)-yl-naphthylsulfonat, bei denen eine Isomerisierung zu 30-40% erfolgte.

Auch die Sulfonsäureester der Allen-Alkohole solvolysieren bei der Acetolyse nur um den Faktor 10 bzw. 2 schneller als die gesättigte Verbindung, obwohl eine Dreiringbildung zu 30-40% eintrat.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit brachte folgende Ergebnisse:

Durch die Reduktion von Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) und Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) mit Lithiumaluminiumhydrid wurden die beiden Allenalkohole Hexadien-(3,4)-ol-(1) und Pentadien-(3,4)-ol-(1) dargestellt.

Die Solvolysen der β-Naphthylsulfonsäureester der beiden Allenalkohole wurden in verschiedenen Lösungsmitteln sowohl präparativ wie kinetisch untersucht. Die Produkte der Solvolysen wurden gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe von Vergleichspräparaten und aufgrund von Infrarot-Spektren identifiziert. Unter den Bedingungen der Solvolyse kommt es zu einer Umlagerung der Hexadien-(3,4)-yl und Pentadien-(3,4)-yl-derivate und zur Bildung von Äthyl- und Methyl-cyclopropylketon. Damit konnte gezeigt werden, daß es bei den Allenderivaten ebenso zu einer der Homoallylumlagerung vergleichbaren Umlagerung kommen kann, wie bei den entsprechenden Verbindungen mit nur einer Doppelbindung. Die Bildung von Dreiringprodukt bei den Solvolysen hängt dabei stark von der Nucleophilie und der Ionisierungsstärke der verwendeten Lösungsmittel ab.

Die Synthese von Pentin-(3)-ol-(1) gelang durch Umsetzung von 2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran mit Natriumamid.
1-Brom-Pentin-(3) wurde aus dem Acetylenalkohol mit Triphenylphosphit und Brom dargestellt. Aus Pentin-(3)-ol-(1) wurde über dessen Tosylat das Azid hergestellt, das zu Pentin-(3)-yl-amin-(1) reduziert wurde.
Bei der Umsetzung von 1-Brom-Pentin-(3) mit Silberoxid und mit Kaliumcarbonatlösung, der Desaminierung des entsprechenden Amins und der Methanolyse von Pentin-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat konnte neben wenig Kohlenwasserstoff im wesentlichen

nur der offenkettige Acetylenalkohol bzw. dessen Methyläther erhalten werden. Die hohe Bindungsenergie der Acetylenbindung kann als Erklärung dafür dienen, daß sich unter diesen Bedingungen kein umgelagertes Produkt bildete.

Bei der Solvolyse in Ameisensäure entstand dagegen zu 12% 2-Methylcyclobutanon. Unter den Bedingungen der Formolyse war nicht, wie erwartet, ein Dreiringprodukt entstanden, sondern es war zur Vierringbildung gekommen.

Die Kinetik von trans-Penten-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat und von Pentyl-1-β-naphthylsulfonat bei der Äthanolyse und der Acetolyse zeigt, daß die Solvolyse der ungesättigten Verbindung bevorzugt nach einem S_N1-Mechanismus, die der gesättigten Verbindung nach einem S_N2-Mechanismus verläuft.

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Hexadien-(3,4)-yl- und Pentadien-(3,4)-yl-β-naphthylsulfonat deutet darauf hin, daß der induktive Einfluß der zweiten Doppelbindung bei den Allenderivaten eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Verbindungen mit nur einer Doppelbindung zur Folge hat.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Erster Teil

Allen-Verbindungen

A) Pentadien-(3,4)-ol-(1)

1. Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)

In einem 5 l Reaktionsgefäß wurde 3 l flüssiges Ammoniak kondensiert und mit Hilfe eines Kältebades (CO_2/Methanol) auf -60° gehalten. Nach der Methode von Vaughn, Vogt und Nieuwland[70] wurde mit Eisen-(III)-nitrat als Katalysator aus 138g Natrium (6 Mol) fein verteiltes Natriumamid bereitet. Nachdem alles Natrium zugesetzt und die blaue Farbe des gelösten Natriums in grau übergegangen war, wurde Acetylen in raschem Strom unter heftigem Rühren eingeleitet. Durch die Abscheidung des Natriumacetylids schlug die graue Farbe des Natriumamids in milchig weiß um. Innerhalb von 2 Stunden wurden dann 278g (3 Mol) Epichlorhydrin zugetropft. Die Reaktionszeit betrug 20 Stunden bei einer Temperatur des Kältebades von -50° bis -35°. Anschliessend wurde mit 330g Ammoniumchlorid vorsichtig innerhalb von 2 Stunden zersetzt. Das Ammoniak wurde über Nacht abgedampft, während des Abdampfens wurde portionsweise 1 l Äther zugegeben. Der feste Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, das Eisenhydroxid abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger abdestilliert. Die Destillation des Rohproduktes (154g) ergaben 94g gaschromatographisch einheitliches Penten-(2)-in-(4)-ol-(1).

---

70) T.H.Vaughn, R.R.Vogt und J.A.Nieuwland, J.Amer.chem.Soc. 56, 2120(1934).

$Sdp._{12}$ 65-67° Lit.[24]: $Sdp._{19}$ 71-73°

Ausbeute: 94g (38% d.Th.)

n_D^{19} 1,4945 Lit.[24]: n_D^{19} 1,4972

Das Infrarot-Spektrum zeigte die endständige Acetylenbande bei 2100 cm^{-1} und die trans Doppelbindungsbande bei 1610 cm^{-1}.

2. Pentadien-(3,4)-ol-(1)

Zu einer Suspension von 3,5g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ccm abs. Äther wurden innerhalb von 2 Stunden 12g Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (0,146 Mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang unter intensivem Rühren bei einer Temperatur von 35-40° gehalten. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung wurde dann vorsichtig mit Wasser zersetzt und tropfenweise so lange Natronlauge zugegeben, bis sich das Aluminiumhydroxid zusammenballte. Es wurde noch zweimal mit 50 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne verblieben 11g Rohprodukt. Die Destillation ergab 2 Fraktionen:

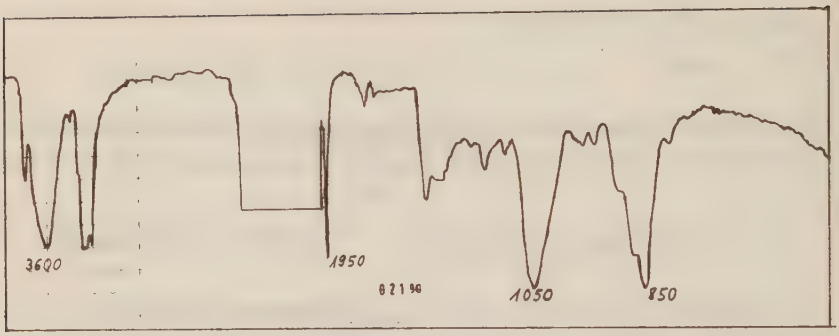
I	$Sdp._{10}$	40-48°	0,7g
II	$Sdp._{10}$	48°	7,7g

Fraktion II erwies sich bei der gaschromatographischen Analyse (Perkin-Elmer, 2m K, 158°, 2,5 at.) als reines Pentadien-(3,4)-ol-(1).

Ausbeute: 7,7g (63% d.Th.)

n_D^{25} 1,4750 Lit.[22]: n_D^{23} 1,4760

Das Infrarot-Spektrum zeigte die für Allene charakteristische Bande bei 1950 cm^{-1}, die Doppelbindungsbande war bei 850 cm^{-1} zu erkennen.



IR-Spektrum von Pentadien-(3,4)-ol-(1)

3. Pentadien-(3,4)-bromid-(1)

In einem 250 ccm Dreihalskolben wurden 12,4g Triphenylphosphit[28] (0,04 Mol) und 30 ccm Petroläther (Sdp.30-50°) gegeben. Unter Eiskühlung wurden langsam 3,2g Brom zugetropft. Nachdem die rotbraune Farbe des Broms verschwunden war, wurde innerhalb von 30 Minuten eine Mischung von 3g Pentadien-(3,4)-ol-(1) (0,035 Mol) und 2,4g abs. Pyridin (0,03 Mol) tropfenweise zugegeben und noch eine Stunde bei Eiskühlung und dann 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der Petroläther wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Die erste Fraktion bestand aus gaschromatographisch einheitlichem Pentadien-(3,4)-bromid-(1).
Das Infrarot-Spektrum zeigte die charakteristische Allenbande bei 1950 cm^{-1}.

4. β-Naphthylsulfonat des Pentadien-(3,4)-ols-(1)

In 32g abd. Pyridin wurden 8,4g Pentadien-(3,4)-ol-(1) (0,1 Mol) gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei 0° und unter Umschütteln innerhalb von 20 Minuten 22,6g β-Naphthylsulfochlorid (0,1 Mol) gegeben und das Reaktionsprodukt über Nacht im Eisschrank aufbewahrt.
Es wurden 70 ccm Äther zugegeben und unter Eiskühlung erfolgte vorsichtige Neutralisation des überschüssigen Pyridins mit verdünnter Salzsäure. Die ätherische Phase wurde abgetrennt und die Ätherauszüge vereinigt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde über Natriumsulfat (frisch geglüht) getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende farblose Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Um das Naphthylsulfonat von nicht umgesetztem Alkohol zu befreien, wurde das Öl in Petroläther/Äther gelöst und stark abgekühlt. Das sich abscheidende Öl wurde noch zweimal auf die gleiche Weise gereinigt.
Das Infrarot-Spektrum zeigte keine OH-Bande und die für Allene typische Bande bei 1950 cm^{-1}.

Ausbeute: 19g (77% d.Th.)

Analyse:

5,016 mg Substanz	12,070 mg CO_2		2,330 mg H_2O
$C_{15}H_{14}SO_3$ (274,34)	ber.:	65,67 % C	5,14 % H
	gef.:	65,67 % C	5,20 % H
9,497 mg Substanz	7,950 mg $BaSO_4$		
	ber.:	11,68 % S	
	gef.:	11,49 % S	

5. Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1)

In einem Dreihalskolben wurden 12g Pentadien-(3,4)-yl-1-p-toluolsulfonat (0,0504 Mol) in 100 ccm Dimethylformamid gelöst. Nachdem sich das Tosylat gelöst hatte, wurde eine Lösung von 32,5g Natriumazid (0,5 Mol)[29] in 60 ccm Wasser zugegeben, wobei leichte Erwärmung eintrat. Die Mischung wurde mit 1 l Wasser verdünnt, 5 mal mit 50 ccm Äther extrahiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbliche Rückstand weiterverarbeitet.

Zu einer Suspension von 5,7g Lithiumaluminiumhydrid (0,15 Mol) in 250 ccm abs. Äther wurde das Pentadien-Azid langsam zugetropft. Die Mischung wurde noch 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt und alkalisch aufgearbeitet, bis sich das Aluminiumhydroxid zusammenballte. Die Aluminiumhydroxidschicht wurde mit Äther nachgewaschen und die vereinigten Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Stickstoff über eine Kolonne abdestilliert, da rasch Carbaminatbildung eintrat. Der Rückstand wurde unter Stickstoff im Vakuum destilliert.

$Sdp._{10}$ 35-36° Ausbeute: 1,1g (27% d.Th.)

Die gaschromatographische Untersuchung (F.& M., 8m KOH-Silikon, 90°, Trägergas N_2) zeigte, daß sich reines Pentadien-(3,4)-yl-amin-(1) gebildet hatte.

Das Infrarot-Spektrum zeigte eine starke Allenbande bei 1960 cm^{-1}, die NH-Rocking-Schwingung bei 850 cm^{-1} und die NH-Deformations-Schwingung bei 1600 cm^{-1}. Die beiden Banden bei 3300 cm^{-1} und bei 3380 cm^{-1} zeigten, daß es sich um ein primäres Amin handelte.

Bei einer Wiederholung der Umsetzung von Pentadien-(3,4)-yl-1-p-toluolsulfonat mit Natriumazid bei höherer Temperatur (100-110°) und anschließender Reduktion bildete sich kein Amin.

6. Umsetzung von Pentadien-(3,4)-bromid-(1) mit Silberoxid.

Aus einer Lösung von 3,4g Silbernitrat (0,02 Mol) wurde mit verdünnter Kalilauge Silberoxid ausgefällt, das gut ausgewaschen und mit 2g Pentadienbromid (0,0136 Mol) und 30 ccm Wasser versetzt und 72 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt wurde. Das Silberoxid wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit 80 ccm Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde nicht der Destillation unterworfen, sondern sofort gaschromatographisch analysiert.

Ausbeute: 0,95g (83% d.Th.)

Die gaschromatographische Untersuchung (4m K, 100°, 40 psi) ergab:

7% Kohlenwasserstoff, nicht identifiziert
32% Methylcyclopropylketon
17% nicht umgesetztes Bromid
44% Pentadien-(3,4)-ol-(1)

Bei einer Wiederholung der Umsetzung von 0,5g Pentadien-(3,4)-bromid-(1) mit Silberoxid ließ man 110 Stunden reagieren. Das Gaschromatogramm zeigte eine ähnliche Zusammensetzung der Reaktionsprodukte:

18% Kohlenwasserstoff
26% Methylcyclopropylketon
19% Pentadien-(3,4)-bromid
37% Pentadien-(3,4)-ol-(1)

Zur Identifizierung des Methylcyclopropylketons wurde das Keton als Semicarbazon ausgefällt:

0,55g Semicarbazidchlorhydrat (0,005 Mol) und 0,8g Kaliumacetat wurden in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu dem Reaktionsprodukt gegeben, das sich bei Umsetzung von Pentadienbromid mit Silberoxid gebildet hatte. Die Mischung wurde 30 Minuten geschüttelt, in der Kälte kristallisierten gelbliche Kristalle aus. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren wurde ein Schmelzpunkt von 113-114° erreicht.

7. Darstellung des Semicarbazons von Methylcyclopropylketon als Vergleichssubstanz.

Zu einer Lösung von 2,75g Semicarbazonchlorhydrat (0,025 Mol) und 2,75g Kaliumacetat in 10 ccm Wasser wurden 2,1g Methylcyclopropylketon (0,025 Mol) gegeben. Nach kräftigem Schütteln fiel in der Kälte sofort ein weißer Niederschlag aus. Die Kristalle wurden abfiltriert und zweimal aus 96%-igem Äthanol umkristallisiert. Schmp. 116-117°.

Misch-Schmelzpunkt mit dem Semicarbazon, das bei der Umsetzung des Bromids mit Silberoxid erhalten wurde: Schmp. 113-114°.

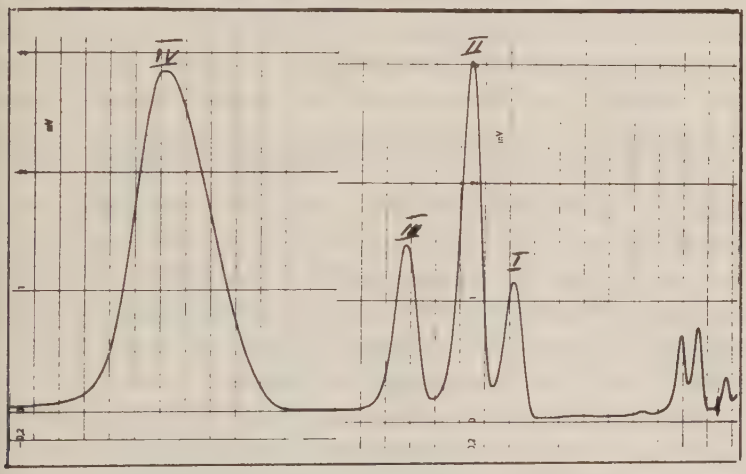
Die Infrarot-Spektren des Semicarbazons der Vergleichssubstanz und des Semicarbazons, das sich bei der Umsetzung bildete, waren identisch.

8. Acetolyse von Pentadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat

5,48g des Naphthylsulfonats von Pentadien-(3,4)-ol-(1) (0,02 Mol) wurden in 100 ccm abs. Eisessig (absolutiert über Bortriacetat)[71] gelöst und mit 3,28g wasserfreiem Natrium-

71) A.Pictet und A.Geleznoff, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 2219 (1903)

acetat (0,04 Mol) (getrocknet im Vakuum bei 60°) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Tage unter Rühren bei einer Temperatur von 60° gehalten und dann aufgearbeitet. Dabei wurde die Mischung langsam zu einer Lösung von 30g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser gegeben, die mit Äther überschichtet war. Die wässrige Schicht wurde noch dreimal mit 50 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch untersucht (Perkin-Elmer, 6m K, 100°, 2 at.).



Das Gaschromatogramm zeigte 4 Peaks:

I	7,5 %	Acetat des Methylencyclopropylcarbinols
II	20,0 %	Methylcyclopropylketon
III	11,6 %	nicht identifiziert
IV	60,8 %	Acetat des Pentadien-(3,4)-ols-(1)

Die 4 Fraktionen wurden gaschromatographisch präparativ getrennt und die Infrarot-Spektren untersucht. Das Spektrum von Peak II war identisch mit einem Vergleichs-Spektrum von Methylcyclopropylketon. Ebenso war das IR-Spektrum von Penta-

dien-(3,4)-yl-acetat-(1), das als Vergleichssubstanz dargestellt worden war, mit dem IR-Spektrum von Peak IV identisch.

Zur weiteren Identifizierung wurden die bei der Acetolyse entstandenen Acetate verseift:

2g der Acetatmischung wurden mit einer wässrigen 20%igen Kalilauge 4 Stunden unter Rühren bei 60° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Natriumchlorid gesättigt, viermal mit 30 ccm Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung, nach dem Trocknen über Natriumsulfat, über eine Kolonne abdestilliert. Wie das Gaschromatogramm zeigte, waren die Acetate von Methylencyclopropylcarbinol (Peak I) und von Pentadien-(3,4)-ol-(1) (Peak IV) vollständig verseift worden.

9. Hydrolyse von Pentadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat

In einem 500 ccm Dreihalskolben wurden 4,1g Pentadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat (0,015 Mol) in 100 ccm einer Mischung von 50% Aceton und Wasser gelöst. Zum Puffern wurden 4g Calciumcarbonat (reinst,"Merck") (0,04 Mol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 13 Tage unter Rühren bei einer Temperatur von 60° gehalten. Dann wurde abfiltriert, das Filter mit Wasser nachgewaschen, auf 1 l verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und 5 mal mit 100 ccm Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Ausbeute: 2,5g Rohprodukt.

Das Gaschromatogramm zeigte, daß sich 3 Reaktionsprodukte gebildet hatten:

Peak I	11 %	Kohlenwasserstoff
Peak II	37 %	Methylcyclopropylketon
Peak III	52 %	Pentadien-(3,4)-ol-(1)

Peak II und Peak III wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt und durch ihre Infrarot-Spektren als Methylcyclopropylketon und Pentadien-(3,4)-ol-(1) identifiziert.

10. Methanolyse von Pentadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat.

4,1g des Naphthylsulfonats von Pentadienol (0,015 Mol) wurden in 200 ccm absolutem Methanol (absolutiert über Magnesium und mit Bleitetracetat geprüft) gelöst. Zu dieser Lösung wurde zum Puffern 4,0g Calciumcarbonat (0,04 Mol) (reinst, getrocknet bei 110°) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Tage bei einer Temperatur von 60° gehalten. Aufarbeitung: Es wurde vom Calciumcarbonat abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen, das Filtrat mit 2 l Wasser verdünnt und 6 mal mit 50 ccm Äther extrahiert. Um das restliche Methanol zu entfernen, wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne mit Kühlfinger verblieben 1,2g Rückstand. Das Rohprodukt wurde in einer Mikroapparatur ohne Fraktionierung destilliert. Es verblieb ein schwarzer Rückstand (unumgesetztes Naphthylsulfonat).
Ausbeute: 0,85g (57% d.Th.)
Das Gaschromatogramm zeigte 4 Peaks (6m K, 100°, 2,5 at.):

Peak I	2,1 %
Peak II	3,3 %
Peak III	2,9 %
Peak IV	91,6 %

Diese 4 Peaks wurden gaschromatographisch präparativ getrennt und die Infrarot-Spektren aufgenommen. Das IR-Spektrum von Peak IV war identisch mit einer Probe des als Vergleichssubstanz dargestellten Methyläthers von Pentadien-(3,4)-ol-(1). Auch zeigte der Methyläther von Pentadienol die gleiche Retentionszeit wie Peak IV. Es gelang nicht, Peak I und Peak III mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie zu trennen.

11. Darstellung des Methyläthers von Pentadien-(3,4)-ol-(1).

Aus 10g Nitrosomethylharnstoff wurden 100 ccm einer gesättigten Lösung von Diazomethan in Äther bereitet.
In einem 250 ccm Dreihalskolben wurden 1,5g Pentadienol (0,018 Mol) in 30 ccm abs. Äther gelöst und 0,5 ccm Bortrifluoridätherat[31] zugegeben. Bei -5° wurden unter Rühren 80 ccm der Diazomethanlösung innerhalb von 1 Stunde zugetropft und bei 0° noch 2 Stunden weitergerührt. Die ätherische Lösung wurde vom ausgeschiedenen Polymethylen abfiltriert, einmal mit 10%-iger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde ohne Fraktionierung destilliert.
Ausbeute: 1,3g (75% d.Th.)

Die gaschromatographische Untersuchung (4m K, 100°, 40 psi) zeigte, daß sich nur der Methyläther gebildet hatte.

Im Infrarot-Spektrum waren eine starke Ätherbande (1120 cm^{-1}), die Allenbande (1960 cm^{-1}) und die C=C-Bande (860 cm^{-1}) zu erkennen.

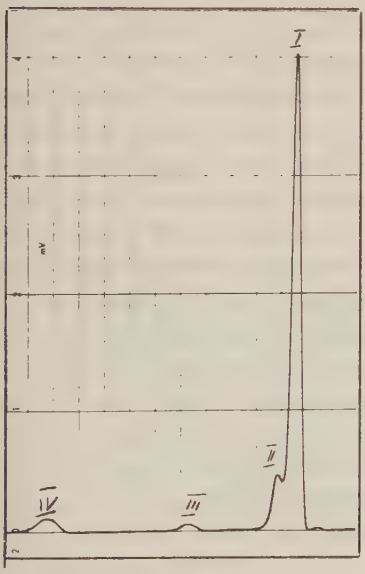
12. Formolyse von Pentadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat

3,0g Pentadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat (0,0109 Mol) wurden in 200 ccm abs. Ameisensäure gelöst (Die Ameisensäure wurde über Bortrioxid absolutiert und im Vakuum destilliert.[72] Zum Puffern der entstehenden β-Naphthylsulfonsäure wurden 2,04g im Vakuum getrocknetes Natriumformiat (0,03 Mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Tage unter Rühren bei einer Temperatur von 60° gehalten. Zum Aufarbeiten wurde mit 1 l Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt, mit Äther extrahiert

72) A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Interscienc Publishers, New York, 1955, Band VII, S.389.

und die Ätherauszüge bis zur neutralen Reaktion mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand in einer Mikroapparatur destilliert.
Ausbeute : 0,7g (80% d.Th.)

Das Gaschromatogramm zeigte, daß sich zu 80% Methylcyclopropylketon, 12% einer nicht identifizierten Verbindung, 5% Formiat des Methylencyclopropylcarbinols und zu 3% das Formiat des Pentadienols gebildet hatten.



Gaschromatogramm der Formolyse von Pentadien-(3,4)-yl-β-naphthylsulfonat

Ein Teil der bei der Formolyse entstandenen Formiate wurde durch 4-stündiges Erhitzen mit einer wässrigen Kalilauge verseift, die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Das Gaschromatogramm zeigte, daß sich zwei Kohlenwasserstoffe (27%), Methylcyclopropylketon (61%), eine nicht identifizierte Verbindung (7%) und Pentadienol (5%) gebildet hatten.

Außerdem wurden die Reaktionsprodukte der Formolyse mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach dem alkalischen Aufarbeiten zeigte das Gaschromatogramm, daß zu 80% Methylcyclopropylcarbinol und außerdem in geringer Menge Pentadienol entstanden waren.

13. Umsetzung von Pentadien-(3,4)-yl-amin mit salpetriger Säure.

In ein Kölchen wurden 0,5g Pentadien-(3,4)-yl-amin (0,006 Mol) eingewogen und mit 10%iger Perchlorsäure auf p_H 4 gebracht. Unter Eiskühlung und Rühren wurde langsam eine Lösung von 0,41g Natriumnitrit (0,006 Mol) in 10 ccm Wasser zugegeben. Während des Zutropfens wurde der p_H-Wert der Lösung durch Zugabe von Perchlorsäure konstant gehalten. Es konnte eine leichte Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Es wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur und dann 2 Stunden bei 40° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Kochsalz gesättigt, mehrmals mit Äther extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet.
Die gaschromatographische Untersuchung (4m K, 130°, 40 psi) zeigte, daß sich 4 Produkte gebildet hatten:

Kohlenwasserstoff	20%
Methylcyclopropylketon	9%
nicht identifiziert	28%
Pentadienol	43%

B) Hexadien-(3,4)-ol-(1)

1. Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1)

Der Versuch, in einer Eintopfreaktion Methylacetylen aus Natriumacetylid und Dimethylsulfat darzustellen und mit Epichlorhydrin zur Reaktion zu bringen, scheiterte, da sich hauptsächlich Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) bildete.

In einem zweiten Ansatz wurden in einem 7 l Kolben 2,5 l flüssiges Ammoniak kondensiert und mit Hilfe eines Kältebades (CO_2-Methanol) auf -60° gehalten. Aus 69g Natrium (3 Mol) wurde (Eisen-(III)-nitrat als Katalysator)[70] fein verteiltes Natriumamid bereitet. In die graue Suspension wurde nun unter heftigem Rühren so lange Propin eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch milchig weiß und zähflüssig geworden war. Man ließ noch eine Stunde bei -50° reagieren und gab dann während einer Stunde 276g Epichlorhydrin (3 Mol) hinzu. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von -50 bis -45° wurde 20 Stunden unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Zum Zersetzen wurden 180g Ammoniumchlorid vorsichtig zugegeben. Das Ammoniak wurde über Nacht abgedampft, der breiige Rückstand in wenig Wasser gelöst und 5 mal mit 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mehrmals mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und mit Wasser gewaschen, um noch vorhandenes Eisenhydroxid zu entfernen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne mit Kühlfinger abdestilliert.

Rohprodukt: 180g

Nach mehrmaliger Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne konnte eine gaschromatographisch reine Fraktion erhalten werden. (4m K, 160°, 50 psi) Ausbeute: 63g (22% d.Th.)

$Sdp._7$ 83-84° Lit.[27]: $Sdp._{3-5}$ 55-62°
Lit.[73]: $Sdp._8$ 82-84°

73) J.L.H.Allan, E.R.H.Jones und M.C.Whiting, J.chem.Soc.(London) 1955, 1862.

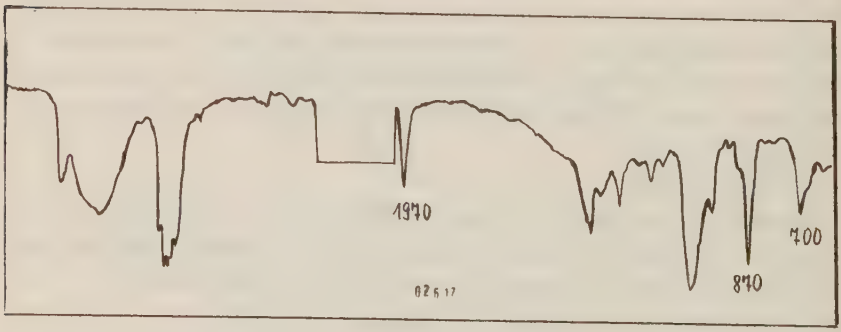
n_D^{27} 1,4945 Lit.[73]: n_D^{22} 1,5080

2. Hexadien-(3,4)-ol-(1)

In einem Dreihalskolben wurden zu einer Suspension von 4,5g Lithiumaluminiumhydrid (0,118 Mol) in 300 ccm abs. Äther 9,6g Hexen-(2)-in-(4)-ol-(1) (0,1 Mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt und alkalisch aufgearbeitet. Die Aluminiumhydroxidschicht wurde noch zweimal mit 50 ccm Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ergab die fraktionierte Vakuumdestillation 7,5g gaschromatographisch einheitliches Hexadien-(3,4)-ol-(1).
Ausbeute : 7,5g (77% d.Th.)

$Sdp._{10}$ 64-65° n_D^{24} 1,4748

Im Infrarot-Spektrum war eine starke Allenbande bei 1970 cm^{-1} zu erkennen, eine Doppelbindungsbande zeigte sich bei 700 cm^{-1} und bei 870 cm^{-1}.



IR-Spektrum von Hexadien-(3,4)-ol-(1)

3. Hexadien-(3,4)-yl-1-β-napthylsulfonat

Zu 3,15g Hexadien-(3,4)-ol-(1) (0,0321 Mol) wurden 7,26g β-Naphthylsulfochlorid (0,0321 Mol) in 8g absolutem Pyridin gegeben. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° wurde wie bereits beschrieben aufgearbeitet. Das zurückbleibende Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.
Ausbeute: 6,2g (67% d.Th.)

Analyse:

4,116 mg Substanz 9,860 mg CO_2 2,000 mg H_2O

$C_{16}H_{16}SO_3$ (288,37) ber.: 66,64 % C 5,59 % H
gef.: 65,38 % C 5,44 % H

9,123 mg Substanz 7,450 mg $BaSO_4$

ber.: 11,11 % S
gef.: 11,21 % S

4. p-Nitrobenzoat des Hexadien-(3,4)-ols-(1)

Zu der Lösung von 0,6g Hexadien-(3,4)-ol-(1) (0,006 Mol) in 1,6g absolutem Pyridin (0,02 Mol) wurden portionsweise 1,06g p-Nitrobenzoylchlorid (0,006 Mol) hinzugegeben. Es wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das zurückbleibende Öl wurde in Äther/Petroläther umkristallisiert. Die hellgelben Kristalle wurden mehrmals umkristallisiert.

Schmp. 29-30° Ausbeute: 0,8g

Analyse:

3,301 mg Substanz 7,620 mg CO_2 1,530 mg H_2O

$C_{13}H_{13}NO_4$ (274,25) ber.: 63,15 % C 5,29 % H
gef.: 63,00 % C 5,19 % H

3,312 mg Substanz 0,182 ccm N, 24°, 728 mm

ber.: 5,66 % N
gef.: 6,05 % N

5. Formolyse von Hexadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat

1,8g des Naphthylsulfonats von Hexadien-(3,4)-ol-(1) (0,006 Mol) wurden 7 Tage bei 70° in absoluter Ameisensäure solvolysiert. Zum Puffern wurden 1,3g getrocknetes Natriumformiat zugegeben. Es wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einer Mikroapparatur destilliert. Die gaschromatographische Analyse zeigte folgendes Ergebnis:

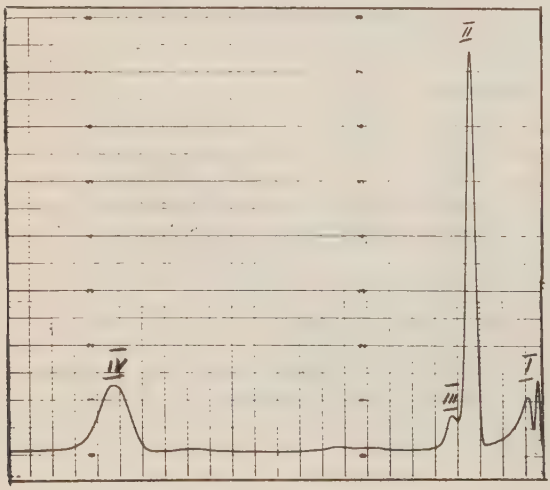
36 % Kohlenwasserstoff
51 % Äthylcyclopropylketon
13 % Formiat des Hexadien-(3,4)-ols-(1)

Die Produkte wurden mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert.

6. Hydrolyse von Hexadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat

In 80 ccm 50%igem Aceton wurden 1,3g Hexadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat (0,004 Mol) gelöst und 2g Calciumcarbonat zugegeben. Die Solvolysedauer betrug 7 Tage bei einer Temperatur von 60°. Nach dem Aufarbeiten zeigte das Gaschromatogramm folgende Zusammensetzung:

32 % Kohlenwasserstoff
40 % Äthylcyclopropylketon
5 % nicht identifiziert
23 % Hexadien-(3,4)-ol-(1)



Gaschromatogramm der Hydrolyse von Hexadien-(3,4)-yl-1-β-naphthylsulfonat

Zweiter Teil

Acetylen-Verbindungen

1. Versuch der Darstellung von Pentin-(3)-ol-(1)

a) Darstellung von Propin

In einem 1 l Kolben wurden 300 ccm flüssiges Ammoniak kondensiert. Acetylen wurde in das Ammoniak eingeleitet und dabei 6,9g (0,3 Mol) Natrium nach und nach zu dem Ammoniak gegeben. Es wurde immer soviel Natrium zugegeben, daß die anfangs blaue Lösung des Natriums in flüssigem Ammoniak rasch in eine weiße Suspension von Mononatriumacetylid übergeführt wurde. Aus einem Schlenkrohr wurden 31,3g (0,33 Mol) Methylbromid durch Erwärmen in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Es wurde noch zwei Stunden gerührt, wobei sich das Kühlbad auf -40° erwärmte. Um das flüchtige Propin in die Natriumverbindung überzuführen, wurde in einem zweiten Reaktionsgefäß eine Suspension von Natriumamid bereitet.

In einem 1 l Kolben wurden 150 ccm Ammoniak kondensiert. Als Katalysator wurde Eisen-(III)-nitrat zugegeben und dann in kleinen Stücken 8,3g Natrium (0,36 Mol). Nach etwa 30 Minuten war die blaue Lösung in eine graue Suspension übergegangen. Diese Suspension wurde mit Hilfe von Stickstoff in das Reaktionsgefäß gedrückt zur Bildung des Natriumpropins.

b) Umsetzung von Propin-Natrium mit Äthylenoxid

Zu der Reaktionslösung wurde rasch 50g auf -10° abgekühltes Äthylenoxid (1,2 Mol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch 12 Stunden bei -40° gerührt. Durch vorsichtige Zugabe von 50g Ammoniumchlorid (0,9 Mol) wurde zersetzt und an-

schließend das Ammoniak abgedampft. Der halbfeste, breiige Rückstand wurde mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, die Extrakte mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne mit Kühlfinger abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation konnten 3 Fraktionen abgenommen werden:

I	$Sdp._{80}$	25°
II	$Sdp._{15}$	44°
III	$Sdp._{15}$	85°
Lit.[46]	$Sdp._{120}$	$99\text{-}102^{\circ}$

Von Fraktion II und III wurde ein Infrarot-Spektrum aufgenommen. Beide Spektren zeigten keine Bande bei 2220 cm^{-1}, die auf eine Dreifachbindung gedeutet hätte. Es trat eine schwache Bande bei 3300 cm^{-1} auf, die typisch für eine endständige Dreifachbindung ist.

Unter dem Einfluß des stark alkalischen Natriumamids war eine Verschiebung der Dreifachbindung ans Kettenende eingetreten.

Da auch durch öftere Wiederholung des Ansatzes nicht der gewünschte Alkohol erhalten werden konnte, ließ man das Äthylenoxid bei der Siedetemperatur des Ammoniaks mit dem Propin-Natrium reagieren. Um Verluste zu vermeiden, wurde das Ammoniak in einem Trockeneis-Rückflußkühler kondensiert. Außerdem wurde die Reaktionszeit auf 20 Stunden erhöht. Das Rohprodukt (21g) wurde im Vakuum über eine Kolonne destilliert. Es konnten folgende Fraktionen abgenommen werden:

I	$Sdp._{120}$	$93\text{-}95^{\circ}$	6,5g
II	$Sdp._{120}$	$98\text{-}100^{\circ}$	5g
III	$Sdp._{120}$	104°	8g

Die zweite Fraktion erwies sich als gaschromatographisch einheitliches Produkt. Ausbeute: 5g (20% d.Th.)

n_D^{20} 1,4545 Lit.[49]: n_D^{20} 1,4540 Lit.[74]: n_D^{20} 1,4554

74) L.Crombie und S.H.Harper, J.chem.Soc.(London) 1950, 873.

Das Infrarot-Spektrum zeigte eine schwache Bande bei 2220 cm^{-1} (C≡C-Valenzschwingung), sowie eine starke OH-Bande bei 3600 cm^{-1}.

Da bei diesem Syntheseweg die Ausbeuten sehr gering waren und sich sehr viel Nebenprodukte bildeten, wurde Pentin-(3)-ol-(1) über 2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran dargestellt.

2. 2,3-Dichlortetrahydrofuran

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 350 ccm getrockneter Tetrachlorkohlenstoff und 344g (4,66 Mol) abs. Tetrahydrofuran eingefüllt sowie 1g Jod als Katalysator zugegeben. Chlor (getrocknet mit konz. Schwefelsäure) wurde in raschem Strom in die Lösung eingeleitet. Die Lösung entfärbte sich unter Erwärmen. Es wurde 28 Stunden bei 35° chloriert, dann wurde 3 Stunden trockener Stickstoff eingeleitet, um gelöstes Chlor und Chlorwasserstoff zu entfernen. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde im Vakuum über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand, eine dunkelrote Flüssigkeit, wurde im Vakuum über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

$Sdp._{18}$ 60-62° Lit.[50]: $Sdp._{21}$ 63-63°

Ausbeute: 545g (83% d.Th.)

3. 2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran

Aus 67,5g Magnesiumspänen in 500 abs. Äther wurde durch langsames Einleiten von Methylbromid eine Lösung von Methylmagnesiumbromid bereitet. Zu dieser Grignard-Lösung wurden innerhalb von 2 Stunden bei Raumtemperatur 260g (1,83 Mol) 2,3-Dichlortetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und der Überschuß an Grignard-Reagenz durch vorsichtige Zugabe von Ammoniumchloridlösung unter

Kühlung im Eisbad zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, die wässrige Schicht mit konz. Salzsäure neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels ergab die Destillation 131g (60% d.Th.) eines Gemisches von cis- und trans-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran.

Sdp.$_{760}$ 132-145°

Wie das Gaschromatogramm zeigte, hatten sich 70% der cis und 30% der trans Verbindung gebildet.

Zur Trennung der beiden Isomeren wurde über eine 60 cm Raschig-Kolonne mit großem Rücklaufverhältnis destilliert. Es konnten 3 Fraktionen abgenommen werden:

I	Sdp.$_{60}$	55°
II	Sdp.$_{60}$	62°
III	Sdp.$_{58}$	68-71°
Lit.[50]	Sdp.$_{760}$	145°

Fraktion III (Ausbeute 75g) erwies sich als gaschromatographisch einheitliches cis-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran.

n_D^{20} 1,4535 Lit.[50]: n_D^{20} 1,4520

4. Umsetzung von cis-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran mit Natriumamid zu Pentin-(3)-ol-(1).

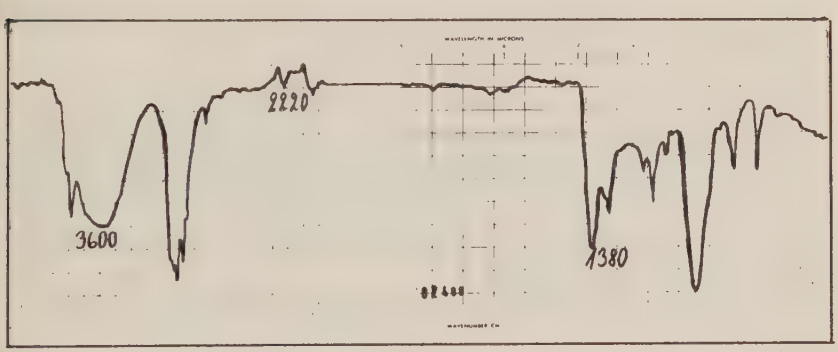
In einem 5 l Kolben wurden 2,5 l flüssiges Ammoniak kondensiert. Zur Bildung des Natriumamids wurde 1g Eisen-(III)-nitrat als Katalysator zugegeben und 80g Natrium (3,47 Mol) in dem Ammoniak gelöst. Nach etwa 2 Stunden war die blaue Farbe des gelösten Natriums in grau umgeschlagen. Innerhalb von einer Stund ließ man langsam 121g cis-2-Methyl-3-Chlortetrahydrofuran (1,0 Mol)zutropfen. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei -40° g halten. Dann wurde vorsichtig mit 150g Ammoniumchlorid zersetzt

und dann 500 ccm Wasser zugegeben. Das Ammoniak wurde abgedampft, die wässrig, ammoniakalische Lösung wurde mehrmals mit Äther extrahiert, die ätherischen Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde über eine Kolonne abdestilliert. Die anschließende Vakuumdestillation ergab 35g Pentin-(3)-ol-(1).

$Sdp._{15}$ 70-75° Lit.[49]: $Sdp._{760}$ 152-153°

Ausbeute: 35g (42% d.Th.)

n_D^{20} 1,4540



IR-Spektrum von Pentin-(3)-ol-(1)

5. Pentin-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

Aus 2,1g Pentin-(3)-ol-(1) (0,025 Mol) und einer Lösung von 4,78g (0,025 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 4g abs. Pyridin wurde, wie bereits beschrieben, das p-Toluolsulfonat des Pentin-(3)-ols-(1) dargestellt. Das farblose Öl wurde aus Petroläther/Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 3,9g (65% d.Th.) Schmp. 27-28°

Das Infrarot-Spektrum zeigte keine auf Hydroxyl deutende Bande.

Analyse:

4,058 mg Substanz		9,00 mg CO_2	2,11 mg H_2O
$C_{12}H_{14}O_3S$ (238,31)	ber.:	60,48 % C	5,92 % H
	gef.:	60,52 % C	5,82 % H
5,954 mg Substanz		2,46 ccm n/50 Jod	
	ber.:	13,45 % S	
	gef.:	13,25 % S	

6. Pentin-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

In gleicher Weise wie bei der oben beschriebenen Darstellung des p-Toluolsulfonats wurde aus 1,5 Pentin-(3)-ol-(1) (0,017 Mol), 4,08g β-Naphthylsulfochlorid (0,018 Mol) und 4g abs. Pyridin das β-Naphthylsulfonat dargestellt. Es wurde dreimal aus Äther/Petroläther umkristallisiert und im Exikator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 3,1g (63% d.Th.) Schmp. 58-59°

Analyse:

4,482 mg Substanz		10,795 mg CO_2	2,13 mg H_2O
$C_{15}H_{14}O_3S$ (274,34)	ber.:	65,67 % C	5,14 % H
	gef.:	65,74 % C	5,32 % H
9,464 mg Substanz		7,970 mg $BaSO_4$	
	ber.:	11,68 % S	
	gef.:	11,57 % S	

7. 1-Brom-Pentin-(3)[52]

Zu 10g Phosphortribromid (berechnet 9,02g) wurde bei -10° eine Lösung von 8,4g (0,1 Mol) Pentin-(3)-ol-(1) und 1,26g abs. Pyridin in 100 ccm abs. Äther zugetropft. Die Lösung wurde innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur gebracht und anschliessend 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wurde vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert, die ätherische Lösung einmal mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Rohprodukt mit 10 ccm n H_2SO_4 versetzt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt in zwei Fraktionen getrennt werden.

I	$Sdp._{760}$	146-150°	1-Brom-Pentin-(3)
II	$Sdp._{760}$	194-195°	

Bei der zweiten Fraktion handelt es sich um das Mono-Bromwasserstoff-Additionsprodukt des 1-Brom-Pentin-(3).
Ausbeute : 3,1g (22% d.Th.)

8. Darstellung von 1-Brom-Pentin-(3) mit Triphenylphosphit

Da sich bei der Darstellung von 1-Brom-Pentin-(3) nach der Methode von Schulte[52] eine durch Destillation nicht abtrennbare Verunreinigung bildete und die Ausbeuten zu gering waren, wurde 1-Brom-Pentin-(3) mit Triphenylphosphit und Brom dargestellt.[28]
Zu einer Lösung von 12,4g Triphenylphosphit (0,04 Mol) in 20 ccm Petroläther wurden unter Rühren und Eiskühlung 3,2g Brom zugetropft. 3,2g Pentin-(3)-ol-(1) wurden bei 0° innerhalb von einer Stunde zugegeben. Es wurde noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 3,1g

1-Brom-Pentin-(3). $Sdp._{15}$ 68°

Analyse:

4,521 mg Substanz		7,095 mg CO_2	2,13 mg H_2O
C_5H_7Br (147,02)	ber.:	40,84 % C	4,79 % H
	gef.:	42,82 % C	5,27 % H
10,278 mg Substanz		12,50 mg AgBr	
	ber.:	54,34 % Br	
	gef.:	51,76 % Br	

9. Pentin-(3)-yl-amin-(1)

12g Pentin-(3)-yl-p-toluolsulfonat (0,0504 Mol) wurden in 100 ccm Dimethylformamid gelöst und eine Lösung von 32,5g Natriumazid[29] (0,5 Mol) in 60 ccm Wasser zugetropft. Nach 6-stündigem Erhitzen wurde wie bei der Darstellung des Pentadien-(3,4)-yl-amins beschrieben aufgearbeitet. Das Pentin-(3)-azid wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Amin reduziert. Es mußte unter Stickstoff aufgearbeitet werden, da schnell Carbaminatbildung eintrat.

Ausbeute: 2,8g (67% d.Th.) $Sdp._{50}$ 56-59°

Die gaschromatographische Analyse (8m KOH-Silikon, 130°, 40 psi) ergab, daß es sich um reines Pentin-(3)-yl-amin-(1) handelt. Das Infrarot-Spektrum zeigte die für ein primäres Amin charakteristische Bande bei 830 cm^{-1} und bei 3400 cm^{-1}, Bei 2200 cm^{-1} war eine schwache C≡C-Valenzbande zu erkennen.

10. N-Benzoyl-Pentin-(3)-yl-amin[75]

Zu einer Lösung von 0,4g Pentin-(3)-yl-amin in 15 ccm abs. Äther wurde 1,13g Benzoesäureanhydrid hinzugegeben. Über Nacht hatten sich weiße Kristalle abgeschieden, die dreimal aus

75) S.M.Mc.Elvain, The Characterization of Organic Compounds, The Macmillan Company 1945.

Äther/Petroläther umkristallisiert wurden.
Schmp. 102-103°

Analyse:

4,713 mg Substanz	13,360 mg CO_2	2,97 mg H_2O	
$C_{12}H_{13}NO$ (187,24)	ber.: 76,97 % C	6,99 % H	
	gef.: 77,34 % C	7,06 % H	
3,068 mg Substanz	0,212 ccm N, 25°, 721 mm		
	ber.: 7,48 % N		
	gef.: 7,50 % N		

11. Umsetzung von 1-Brom-Pentin-(3)

a) mit Silberoxid

1,3g 1-Brom-Pentin-(3) (0,08 Mol)wurden mit 30 ccm Wasser und mit Silberoxid (bereitet aus 1,7g Silbernitrat) umgesetzt. Die Mischung wurde 28 Stunden bei 40° unter Rühren gehalten. Es wurde abfiltriert, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Lösungsmittels wurde es über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch analysiert:

7,9 % Kohlenwasserstoff
76,1 % nicht umgesetztes Bromid
15,9 % Pentin-(3)-ol-(1)

Zur weiteren Identifizierung wurden die drei Reaktionsprodukte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt und ihre Infrarot-Spektren aufgenommen. Die Spektren von 1-Brom-Pentin-(3) und von Pentin-(3)-ol-(1) erwiesen sich als identisch mit den getrennten Fraktionen.

b) mit Kaliumcarbonat

Zu einer Lösung von 2g Kaliumcarbonat (0,14 Mol) in 25 ccm Wasser wurden 0,57g 1-Brom-Pentin-(3) (0,0038 Mol) gegeben. Die Lösung wurde 40 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur von 85° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert.
Ausbeute: 0,3g

Das Gaschromatogramm zeigte 3 Peaks:

2,6 %	Kohlenwasserstoff
3,3 %	nicht umgesetztes Bromid
93,9 %	Pentin-(3)-ol-(1)

12. Methanolyse von Pentin-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

3,5g Pentin-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat (0,0148 Mol) wurden in 250 ccm absolutem Methanol gelöst und 3g Calciumcarbonat (0,03 Mol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Tage bei 60° gehalten. Es wurde wie bereits beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde ohne Fraktionierung in einer Mikroapparatur destilliert. (Sdp. 42-85°)
Eine geringe Menge blieb als schwarzer Rückstand zurück, wobei es sich wahrscheinlich um nicht umgesetztes Toluolsulfonat handelt.
Das Destillat wurde gaschromatographisch analysiert. Gefunden wurden:

82 %	Methyläther des Pentin-(3)-ols-(1)
18 %	Kohlenwasserstoff

Als Vergleichssubstanz wurde der Methyläther des Pentin-(3)-ols-(1) dargestellt.

13. Darstellung des Methyläthers von Pentin-(3)-ol-(1)

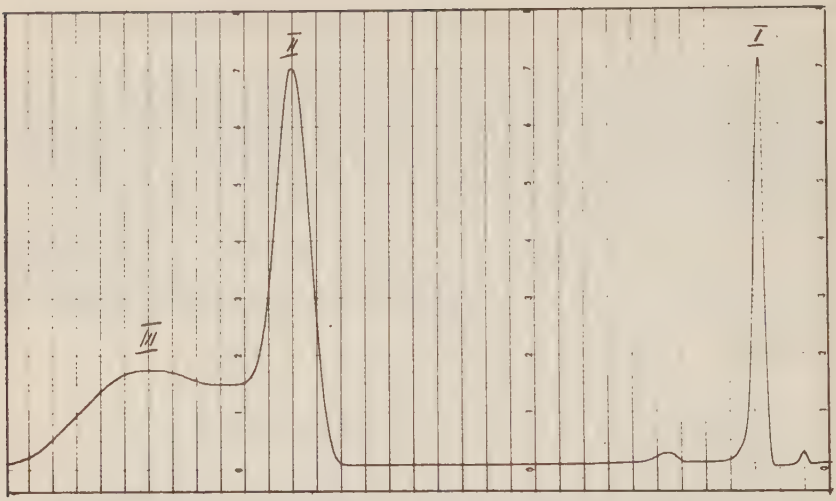
Aus 1,68g Pentin-(3)ol-(1) (0,02 Mol) wurde mit 0,5 ccm Bortrifluoriddiätherat als Katalysator[31] und 80 ccm Diazomethanlösung der Methyläther des Pentin-(3)-ols-(1) dargestellt. Die ätherische Lösung wurde vom ausgeschiedenen Polymethylen abfiltriert, mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand bestand aus gaschromatographisch einheitlichem Methyläther.
Ausbeute: 1,3g (66% d.Th.)

14. Formolyse von Pentin-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

In einem 250 ccm Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 4,7g (0,017 Mol) Pentin-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat in 200 ccm abs. Ameisensäure gelöst und 3,4g (0,05 Mol) im Vakuum getrocknetes Natriumformiat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Tage unter Rühren bei 70° gehalten. Es wurde wie bereits bei der Formolyse von Pentadien-(3,4)-yl-β-naphthylsulfonat beschrieben aufgearbeitet. Es zeigte sich, daß sich nur etwa 70% des Naphthylsulfonats umgesetzt hatten. Die gaschromatographische Analyse (4m K, 130°, 40 psi) ergab, daß sich 3 Produkte gebildet hatten:

Peak I	12 %	2-Methylcyclobutanon
Peak II	49 %	Formiat des Pentin-(3)-ols-(1)
Peak III	39 %	Pentin-(3)-ol-(1)

Diese 3 Produkte wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt. Das Infrarot-Spektrum von Peak II war mit dem als Vergleichssubstanz dargestellten Formiat des Pentin-(3)-ols-(1) identisch; ebenso war Peak III mit Pentin-(3)-ol-(1) identisch.



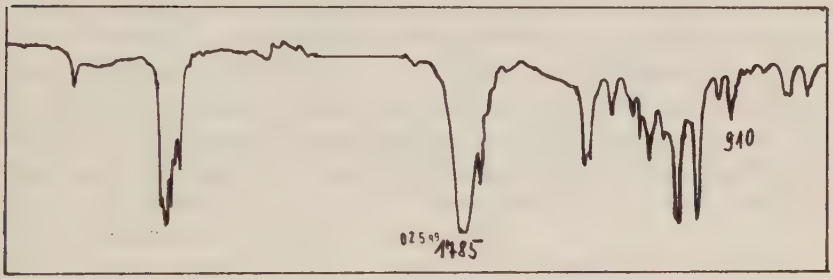
Gaschromatogramm der Formolyse von Pentin-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

Ein Teil der Formolyseprodukte wurde mit wässriger Kalilauge verseift. Das Gaschromatogramm zeigte, daß das Formiat des Pentin-(3)-ols-(1) vollständig verseift worden war.

Das Infrarot-Spektrum von Peak I zeigte eine starke Keto-Bande bei 1785 cm^{-1}. Eine Verschiebung der Keto-Bande in den kurzwelligen Bereich deutet darauf hin, daß es sich um ein Cyclobutanon handelt, wie ein Vergleich mit dem Spektrum von Cyclobutanon zeigte, dessen Keto-Bande bei 1790-1800 cm^{-1} liegt.

Zur weiteren Identifizierung wurden die Formolyseprodukte mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. 0,5g des Gemisches wurden mit 0,8g Lithiumaluminiumhydrid in 30 ccm abs. Äther reduziert. Nach dem alkalischen Aufarbeiten zeigte das Gaschromatogramm, daß das 2-Methylcyclobutanon vollständig zu einer Mischung von cis- und trans-2-Methylcyclobutanol reduziert

worden war. Die Identifizierung dieser beiden entstandenen Alkohole erfolgte mit Hilfe eines Vergleichspräparates von cis- und trans-2-Methylcyclobutanol. Die Retentionszeit von cis- und trans-2-Methylcyclobutanol wurde mit der Retentionszeit der Alkohole verglichen, die bei der Reduktion der Formolyseprodukte entstanden waren. Außerdem wurde eine Mischprobe von den reinen Alkoholen und von dem Reaktionsprodukte der Reduktion gaschromatographisch untersucht. Es zeigte sich, daß die isomeren 2-Methylcyclobutanole mit den bei der Reduktion der Formolyse entstandenen Alkohole identisch waren.



Infrarot-Spektrum von 2-Methylcyclobutanon

15. Umsetzung von Pentin-(3)-yl-amin-(1) mit salpetriger Säure

In einem 50 ccm Kolben wurden 1,26g Pentin-(3)-yl-amin-(1) (0,0152 Mol) eingewogen und mit 10%iger Perchlorsäure auf $p_H 4$ gebracht. Es wurde tropfenweise eine Lösung von 1,07g Natriumnitrit (0,015 Mol) in 25 ccm Wasser zugegeben. Durch Zutropfen von 10%iger Perchlorsäure wurde die Wasserstoffionenkonzentration konstant gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine

Stunde bei 60° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde nach dem Trocknen über eine Kolonne abdestilliert.

Ausbeute: 0,95g (75 % d.Th.)

Wie das Gaschromatogramm zeigte, hatten sich 2 Produkte gebildet:

Peak I 13,6 %
Peak II 86,4 %

Die beiden Peaks wurden gaschromatographisch präparativ getrennt und ihre Infrarot-Spektren aufgenommen. Wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte, war Peak II und Pentin-(3)-ol-(1) identisch. Das IR-Spektrum von Peak I deutete auf einen sekundären Acetylenalkohol, da sich eine Bande bei 2220 cm^{-1} (C≡C-Valenzschwingung) und eine Bande bei 3600 cm^{-1} zeigten.

Dritter Teil

Homoallylverbindungen

1. cis-Penten-(3)-ol-(1)

6,6g Pentin-(3)-ol-(1) (0,078 Mol) wurden in 50 ccm abs. Methanol gelöst und 0,5g frisch bereitetes Palladium auf Calciumcarbonat[76] als Katalysator zugegeben. Bei Normaldruck wurde solange hydriert bis 1,5 l Wasserstoff aufgenommen worden waren (berechnet 1,76 l H_2). Der Katalysator wurde abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und das Methanol über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert. Es wurden 4g (59% d.Th.) gaschromatographisch einheitliches cis-Penten-(3)-ol-(1) erhalten.

$Sdp._{760}$ 138-139° Lit.[74]: $Sdp._{760}$ 139-142°

Das Infrarot-Spektrum zeigte keine Acetylenbande mehr, aber es war eine breite cis-Doppelbindungsbande bei 690 cm^{-1} zu erkennen.

n_D^{20} 1,4375 Lit.[74]: n_D^{20} 1,4387

---

76) Aus 111g Calciumchlorid wurden mit Natriumcarbonat 50g Calciumcarbonat heiß ausgefällt, ausgewaschen und in Wasser suspendiert. Es wurde eine Lösung von 1g Palladiumchlorid in Wasser zugegeben und so lange erwärmt, bis sich alles Palladium als Hydroxid niedergeschlagen hatte. Es wurde abgesaugt, chlorfrei gewaschen und getrocknet.
M.Busch und H.Stöve, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1063(1916).

2. cis-Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

4,3g (0,05 Mol) cis-Penten-(3)-ol-(1) wurden in 8g (0,1 Mol) abs. Pyridin gelöst und portionsweise 9,7g (0,05 Mol) p-Toluolsulfochlorid zugegeben. Nach dem Aufarbeiten blieb ein farbloses Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.
Ausbeute: 6,3g (52% d.Th.)

Das Infrarot-Spektrum zeigte keine OH-Bande mehr, die cis-Doppelbindungsbande war bei 690 cm^{-1} zu erkennen.

3. β-Naphthylsulfonat von cis-Penten-(3)-ol-(1)

Aus 1,8g Penten-(3)-ol-(1) (0,02 Mol) in 3,2g abs. Pyridin und 4,75g (0,02 Mol) β-Naphthylsulfochlorid wurden, wie oben beschrieben, das β-Naphthylsulfonat dargestellt.
Ausbeute: 3,1g (53% d.Th.)
Das farblose Öl konnte ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden.
Das Infrarot-Spektrum zeigte keine OH-Bande mehr.

Analyse:

5,057 mg Substanz	12,045 mg CO_2	2,640 mg H_2O	
$C_{15}H_{16}SO_3$ (276,36)	ber.: 65,19 % C	5,83 % H	
	gef.: 65,14 % C	5,86 % H	
9,810 mg Substanz	8,300 mg $BaSO_4$		
	ber.: 11,60 % S		
	gef.: 11,62 % S		

4. Methanolyse von cis-Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

2,9g Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat (0,012 Mol) wurden in 250 ccm abs. Methanol gelöst und zum Puffern mit 2,5g Calciumcarbonat versetzt. Die Reaktionsdauer betrug 10 Tage bei 60°. Es wurde wie beschrieben aufgearbeitet und der Rückstand ohne Fraktionierung destilliert.

$Sdp._{760}$ 60-62° Ausbeute: 0,8g (80% d.Th.)

Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß sich 29% des Cyclopropylcarbinylmethyläthers und 71% des Methyläthers von cis-Penten-(3)-ol-(1) gebildet hatten. Eine Isomerisierung zum Methyläther des trans-Penten-(3)-ols-(1) hatte nicht stattgefunden, wie ein Vergleich der Retentionszeit einer Probe des trans-Penten-(3)-ol-(1)-Methyläthers zeigte. Das Infrarot-Spektrum der beiden Äther zeigte die Dreiringbande bei 820 cm^{-1} und bei 1020 cm^{-1}, sowie die cis-Doppelbindungsbande bei 690 cm^{-1}.

5. Acetolyse von cis-Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

3,0g cis-Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat (0,0125 Mol) wurden in 150 ccm abs. Eisessig (absolutiert über Bortriacetat[71]) gelöst und 2,4g getrocknetes Natriumacetat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 10 Tage bei 60° gehalten. Nach dem Aufarbeiten wurden die entstandenen Acetate sofort mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Zu einer Suspension von 1,2g Lithiumaluminiumhydrid (0,03 Mol) in 100 ccm abs. Äther wurden die Acetate zugetropft. Nach dem alkalischen Aufarbeiten wurden die Ätherauszüge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 0,65g (60% d. Th.).
Das Gaschromatogramm zeigte, daß sich 48% Methylcyclopropylcarbinol, 43% cis-Penten-(3)-ol-(1) und 9% trans-Penten-(3)-ol-(1) gebildet hatten.

6. trans-Penten-(3)-ol-(1)

a) Methylcyclopropylcarbinol

104g (1,24 Mol) Methylcyclopropylketon wurden bei Zimmertemperatur innerhalb von 2 Stunden zu einer Suspension von 13,2g (0,36 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 600 ccm abs. Äther zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt noch zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Bei 0° wurde durch tropfenweise Zugabe von Wasser zersetzt und mit 5%iger Natronlauge wie beschrieben aufgearbeitet. Die wässrige Schicht wurde nach Abtrennung der ätherischen Phase noch zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Durch Destillation über eine Kolonne konnte nahezu reines Methylcyclopropylcarbinol erhalten werden.
Ausbeute: 70g (65% d.Th.) $Sdp._{760}$ $121-122^{\circ}$

b) 1-Brom-Penten-(3)

Die Mischung von 68g (0,79 Mol) Methylcyclopropylcarbinol und 300 ccm 48%iger HBr wurde bei $5-10^{\circ}$ 20 Minuten lang gerührt. Die organische Phase wurde mit Petroläther extrahiert. Es wurde mit Bicarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne mit Kühlfinger abdestilliert und das Rohprodukt sofort weiterverarbeitet.
Ausbeute: 80g (66% d.Th.)

c) Acetoxy-Penten-(3)

80g der Bromverbindung (0,54 Mol) wurden mit einer Lösung von 60g (0,6 Mol) wasserfreiem Kaliumacetat in 500 ccm Eisessig 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 1,5 l Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Bicarbo-

natlösung und Wasser neutral gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation ergab praktisch reines Acetat.
Ausbeute: 47g (75% d.Th.) $Sdp._{760}$ 138°

d) Penten-(3)-ol-(1)

47g Acetoxy-Penten-(3) (0,4 Mol) wurden in einer Lösung von 21g (0,36 Mol) Kaliumhydroxid in 200 ccm Methanol 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in 1 l Wasser gegeben, angesäuert und dreimal mit 100 ccm Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde mit Bicarbonatlösung, anschließend mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Destillation ergab 20g Penten-(3)-ol-(1).
Ausbeute: 20g (59% d.Th.) $Sdp._{760}$ 135°
Wie das Gaschromatogramm zeigte, hatten sich 70% trans- und 30% cis-Penten-(3)-ol-(1) gebildet. Um gaschromatographisch einheitliches trans-Pentenol zu erhalten, wurden die isomeren Alkohole über eine Drehbandkolonne getrennt.
Es wurde eine Drehbandkolonne der Firma E.Haage, Mülheim/Ruhr, verwendet (Kolonnenlänge 100 cm, Trennleistung etwa 30 theoretische Böden). Es wurde bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 und einem Durchsatz von 1g pro Stunde gearbeitet.
20g der Mischung wurden zur Destillation eingesetzt, so daß 4g gaschromatographisch einheitliches trans-Penten-(3)-ol-(1) erhalten werden konnte.
n_D^{20} 1,4345

7. Darstellung von Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat

8,6g (0,1 Mol der Mischung von cis- und trans-Penten-(3)-ol-(1) wurden wie beschrieben mit 16g abs. Pyridin und 20,9g (0,11 Mol) p-Toluolsulfochlorid umgesetzt.
Ausbeute: 18g (75% d.Th.)

Das farblose Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

8. Reduktion von Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat mit Lithiumaluminiumhydrid

10g (0,041 Mol) Penten-(3)-yl-1-p-toluolsulfonat wurden in 20 ccm abs. n-Butyläther (absolutiert über Natrium, Sdp. 141°) gelöst und innerhalb von einer Stunde zu einer Suspension von 1,9g (0,05 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ccm abs. n-Butyläther zugetropft. Es wurde noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt und alkalisch aufgearbeitet. Die Butylätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und die Kohlenwasserstoffe über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert, dazu mußte der Butyläther auf Siedetemperatur erhitzt werden. In der gekühlten Vorlage (CO_2-Methanol) konnten 3 Fraktionen abgenommen werden:

I	$Sdp._{760}$	36°	1,1g
II	$Sdp._{760}$	95°	1,5g
III	$Sdp._{760}$	141°	2,0g

Wie die gaschromatographische Analyse zeigte, bestand Fraktion I nur aus Kohlenwasserstoff. Fraktion II und III waren Gemische der Kohlenwasserstoffe mit n-Butyläther.
Ausbeute: 1,1g (38% d.Th.)

Die gaschromatographische Untersuchung (10m K, 50°, 1 at.) zeigte zwei Kohlenwasserstoffe. Es hatten sich cis- und trans-Propen-(3) gebildet.

Das Infrarot-Spektrum zeigte keine Dreiringbande an. Es waren nur die cis Doppelbindungsbande bei 700 cm^{-1}, sowie die intensive trans C=C-Bande bei 960 cm^{-1} und eine CH_3-Bande bei 1410 cm^{-1} zu erkennen.

Ebenso bewies das Kernresonanzspektrum eindeutig, daß sich kein Dreiring gebildet hatte, es waren aber die Multipletts der Doppelbindungsprotonen zu erkennen.

Vierter Teil

Kinetische Untersuchung

1. Darstellung der β-Naphthylsulfonate

a) n-Pentyl-β-naphthylsulfonat

Wie beschrieben wurden 8,8g n-Pentanol (0,1 Mol) in 25 ccm abs. Pyridin gelöst und portionsweise 25g (0,11 Mol) β-Naphthylsulfochlorid zugegeben. Es wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.
Ausbeute: 21g (75% d.Th.)
Das Infrarot-Spektrum zeigte keine OH-Bande.

Analyse:

5,140 mg Substanz 12,175 mg CO_2 2,860 mg H_2O

$C_{15}H_{12}SO_3$ (278,375) ber.: 64,72 % C 6,51 % H
gef.: 64,65 % C 6,23 % H

9,800 mg Substanz 7,990 mg $BaSO_4$

ber.: 11,51 % S
gef.: 11,20 % S

b) Äthyl-β-naphthylsulfonat

In der oben beschriebenen Weise wurde aus 4,6g abs. Äthanol (0,1 Mol) und einer Lösung von 22g β-Naphthylsulfochlorid in 24g (0,3 Mol) abs. Pyridin das Äthyl-β-naphthylsulfonat bereitet. Die nach dem Aufarbeiten erhaltenen weißen Kristalle wurden zweimal aus Petroläther/Äther umkristallisiert.
Ausbeute: 18g (76% d.Th.) Schmp. 15-16°

Analyse:

4,346 mg Substanz	9,680 mg CO_2	1,930 mg H_2O
$C_{12}H_{12}SO_3$ (236,29)	ber.: 60,99 % C	5,11 % H
	gef.: 60,78 % C	4,97 % H

9,518 mg Substanz	9,290 mg $BaSO_4$
	ber.: 13,57 % S
	gef.: 13,40 % S

c) 4-Methyl-Penten-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

0,38g 4-Methyl-Penten-(3)-ol-(1) wurden mit 0,85g β-Naphthylsulfochlorid in 1,6g abs. Pyridin umgesetzt. Das nach dem Aufarbeiten erhaltene farblose Öl wurde über Blaugel getrocknet.

Analyse:

4,936 mg Substanz	11,660 mg CO_2	2,930 mg H_2O
$C_{16}H_{18}SO_3$ (290,38)	ber.: 66,17 % C	6,24 % H
	gef.: 64,47 % C	6,65 % H

10,065 mg Substanz	8,400 mg $BaSO_4$
	ber.: 11,04 % S
	gef.: 10,87 % S

A. Meßtechnik

Eine genau abgewogene Menge (ca. 0,001 Mol) des analysenreinen β-Naphthylsulfonats wurde in einem 100 ccm Meßkolben in wasserfreiem Äthanol, bzw. in absolutem Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde gleichmäßig auf 9 Glasampullen verteilt, welche zugeschmolzen und zur Zeit t=0 in den Thermostaten eingesetzt wurden. Die Temperaturschwankungen betrugen durch-

schnittlich $\pm$ 0,1°. Die Zeit zwischen Herstellen der Lösung und Einsetzen der Ampullen in den Thermostaten betrug bei jeder Messung 15 Min. und kann vernachlässigt werden, da während dieser Zeit keine meßbare Umsetzung eintrat.

Nach bestimmten, der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechenden, Zeitabständen wurde eine Ampulle entnommen, auf etwa 10° abgekühlt, geöffnet und 10 ccm entnommen. Die Probe wurde mit Wasser versetzt und die freigesetzte β-Naphthylsulfonsäure durch potentiometrische Titration mit n/50 Natronlauge bestimmt[77].

Bei der Acetolyse wurde die Probe mit abs. Eisessig verdünnt und die Titration mit einer n/50 Natriumacetatlösung in abs. Eisessig durchgeführt.

Zur Titration wurde ein automatisches Titriergerät verwendet.[+]

B. Berechnung

Aus der Einwaage, dem Verhältnis der Gesamtmenge des Lösungsmittels zur vorgelegten Menge und dem Faktor der Lauge wurde der theoretische Verbrauch in ccm n/50 Natronlauge, bzw. n/50 Natriumacetatlösung bei vollständiger Verseifung des Esters bestimmt. Der prozentuale Umsatz zur Zeit t ergibt sich aus dem Quotienten aus Verbrauch an Lauge (in ccm·100) zur Zeit t und dem theoretischen Verbrauch.

---

77) M. Hanack, Dissertation Tübingen 1957.

+) Potentiograph E 336, Metrohm AG.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit K

Da die RGK immer einen Gang zeigt, wurde die sogenannte Intervallkonstante K_I für das Intervall zwischen zwei Messungen verwendet. Sie berechnet sich für zwei Messungen zu den Zeiten t_1 und t_2 nach der Gleichung:

$$K_I = \frac{2{,}303\ (\log y_2 - \log y_1)}{t_2 - t_1}$$

dabei bedeutet:

y_1 = Einwaage-unumgesetzter Ester zur Zeit t_1

y_2 = Einwaage-unumgesetzter Ester zur Zeit t_2

Die Fehlerrechnung wurde nach der Formel durchgeführt:

$$F_m = \sqrt{\frac{(f^2)}{n \cdot (n-1)}}$$

Berechnung der Aktivierungsenergie

Nach der Formel von Arrhenius.

$\log K = -\frac{A}{T} + B$

ergibt sich die Aktivierungsenergie durch Einsetzen von

$q = 2{,}303\ RA$ zu

$$q = 4{,}5599\ (\log K_2 - \log K_1)\ \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

C. Meßtabellen

Äthanolyse

n-Pentyl-β-napthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 280,96 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Äthanol

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumg.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
180	10,40	25,17	1,40088	
				7,18
360	17,09	23,29	1,36717	
				7,77
720	30,36	19,56	1,29145	
				8,37
900	36,16	17,93	1,25370	
				8,10
1140	43,19	15,95	1,20300	
				9,12
1380	50,18	13,99	1,14595	
				7,95
1620	55,58	12,48	1,09621	
				8,92
1860	60,93	10,97	1,04042	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

1140 und 720 Min.	8,21
1620 und 900 Min.	8,46
1860 und 1140 Min.	8,39
1860 und 900 Min.	8,32

RG - Konstanten - Mittelwert: $8,33 \pm 0,12 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

Pentin-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat, Schmp. 58-59°

Temperatur 60°

Einwaage: 288,464 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Äthanol

Vorlage 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumg.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
120	3,09	27,59	1,44646	
				1,25
330	4,61	27,51	1,43957	
				1,37
750	7,84	26,58	1,42458	
				1,46
1470	13,50	24,95	1,39707	
				1,32
2700	21,54	22,63	1,35472	
				1,24
3860	28,05	20,75	1,31709	
				1,25
5530	36,52	18,31	1,26271	
				1,33
7040	43,74	16,22	1,21011	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

5530 und 2700 Min.	1,24
5530 und 750 Min.	1,30

RG - Konstanten - Mittelwert: $1,30 \pm 0,024 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

cis-Penten-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 251,7 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Äthanol

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumg.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
180	8,78	22,76	1,35717	
300	12,60	22,00	1,34247	4,71
610	20,28	20,04	1,30190	5,01
1320	34,53	16,48	1,21696	4,59
2015	46,06	13,58	1,13290	4,64
2940	65,79	8,61	0,93500	(8,21)
3600	70,17	7,51	0,87564	(3,45)

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

300 und 1320 Min.	4,93
610 und 2015 Min.	4,65
300 und 2940 Min.	4,69
1320 und 2940 Min.	4,61

RG - Konstanten - Mittelwert: $4,73 \pm 0,05 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

trans-Penten-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 279,1 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Äthanol

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
120	5,94	26,26	1,41929	6,34
300	12,18	24,52	1,38952	6,52
540	20,05	22,32	1,34869	(7,93)
780	28,66	19,91	1,29907	(3,50)
960	31,34	19,17	1,28262	6,25
1200	37,23	17,52	1,24353	6,47
1440	42,82	15,96	1,20303	6,05
1710	48,17	14,47	1,16047	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

1200 und 300 Min.	6,22
1440 und 540 Min.	6,21

RG - Konstanten - Mittelwert: $6,30 \pm 0,07 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

Acetolyse

trans-Penten-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 295,0 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Äthanol

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges. Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
245	12,45	25,83	1,41212	(8,44)
480	22,29	22,93	1,36040	(5,54)
675	27,16	21,49	1,33224	(5,95)
865	31,94	20,08	1,30276	4,28
1080	35,59	19,00	1,27875	3,02
1275	37,84	18,34	1,26340	3,57
1470	40,37	17,59	1,24527	3,10
1720	43,09	16,79	1,22505	4,59
1980	47,02	15,63	1,19396	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

1470 und 1080 Min.	3,29
1720 und 1275 Min.	3,30
1720 und 1080 min.	3,22
1980 und 1470 Min.	3,86
1980 und 1080 Min.	3,61

RG - Konstanten - Mittelwert: $3,60 \pm 0,17 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

n-Pentyl-β-naphthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 294,3 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Äthanol

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges. Ester in mg/ 10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$
1440	1,46	29,00	1,46240	
				1,25
4320	3,59	28,38	1,45301	
				1,44
10080	8,27	27,00	1,43136	
				1,52
18780	15,27	24,94	1,39690	
				1,44
27480	21,41	23,13	1,36418	
				1,48
35160	26,62	21,60	1,33445	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

18780 und 4320 Min.	1,48
35160 und 18780 Min.	1,46
27480 und 10080 Min.	1,48

RG - Konstanten - Mittelwert: $1,44 \pm 0,03 \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$

Äthyl-β-naphthylsulfonat Schmp. 15-16°

Temperatur 90°

Einwaage: 248,8 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Eisessig

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges. Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
180	4,84	23,68	1,37438	(4,65)
360	9,49	22,52	1,35257	5,28
600	16,14	20,87	1,31952	5,10
840	22,08	19,39	1,28758	5,32
1280	32,29	16,85	1,22660	5,43
1530	37,60	15,53	1,19117	5,22
1800	42,64	14,27	1,15442	5,09
2045	46,82	13,24	1,12189	5,08
2830	58,12	10,42	1,01787	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

1280 und 600 Min.	5,24
1800 und 840 Min.	5,32
1530 und 600 Min.	5,29
1800 und 1280 Min.	5,32

RG - Konstanten - Mittelwert: $5,24 \pm 0,03 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

Äthyl-β-naphthylsulfonat Schmp. 15-16°

Temperatur 80°

Einwaage: 252,5 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Eisessig

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
420	4,06	24,23	1,38435	
910	9,35	22,89	1,35965	1,93
1530	15,20	21,41	1,33062	1,80
2130	20,82	20,00	1,30103	1,89
2930	27,74	18,25	1,26126	1,90
3500	33,03	16,91	1,22814	(2,23)
4340	38,83	15,45	1,18893	1,80

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

2130 und 910 Min.	1,84
2930 und 1530 Min.	1,90
4340 und 2930 Min.	1,96

RG - Konstanten - Mittelwert: $1,88 \pm 0,02 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

Äthyl-β-naphthylsulfonat Schmp. 15-16°

Temperatur 70°

Einwaage: 246,3 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Eisessig

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$
1280	4,60	23,29	1,36717	(4,25)
2720	8,87	22,45	1,35122	7,24
5600	19,57	19,81	1,29688	7,54
7040	24,65	18,56	1,26858	6,80
8480	28,97	17,50	1,24304	5,95
9975	32,66	16,59	1,21985	7,33
11535	37,12	15,49	1,19005	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

8480 und 5600 Min.	7,17
11535 und 8480 Min.	6,65
9975 und 7040 Min.	6,37

RG - Konstanten - Mittelwert: $6,88 \pm 0,17 \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$

Die Aktivierungsenergie für Äthyl - β-naphthylsulfonat ergab:

$$q_{90/70} = 25,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$q_{90/70} = 25,1 \text{ kcal/Mol}$$

$$q_{90/80} = 26,0 \text{ kcal/Mol}$$

Somit konnte die RG-Konstante für Äthyl-β-naphthylsulfonat berechnet werden:

RG - Konstanten - Mittelwert (60°) : $2,13 \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$

Pentadien-(3,4)-yl-1- β-napthylsulfonat

Temperatur 60^{o}

Einwaage: 283,0 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Eisessig

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$
1345	3,28	27,38	1,43743	
				5,42
4300	12,12	24,87	1,39568	
				5,21
6260	17,38	23,39	1,36903	
				5,04
8630	23,08	21,77	1,33786	
				4,34
11450	28,15	20,34	1,30835	
				5,14
14430	34,47	18,55	1,26834	
				--
17290	35,34	18,30	1,26245	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

9230 und 6260 Min.	4,59
14430 und 9230 Min.	4,80
14430 und 8630 Min.	4,60

RG - Konstanten - Mittelwert: $4,89 \pm 0,12 \cdot 10^{-7} \cdot sec^{-1}$

Hexadien-(3,4)-yl-1-β-napthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 306,7 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Eisessig

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$
1030	6,09	28,81	1,45954	
				1,08
1930	11,42	27,17	1,43409	
				1,23
3020	18,32	25,06	1,36898	
				1,29
3920	23,82	23,37	1,36866	
				1,53
4530	28,00	22,09	1,34420	
				1,38
5420	33,22	20,49	1,31154	
				1,35
6860	40,62	18,22	1,26055	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

4530 und 3020 Min.	1,39
6860 und 3920 Min.	1,37
5420 und 3920 min.	1,46

RG - Konstanten - Mittelwert: $1,34 \pm 0,05 \cdot 10^{-6} \cdot sec^{-1}$

4-Methyl-Penten-(3)-yl-1-β-naphthylsulfonat

Temperatur 60°

Einwaage: 314,8 mg Ester, gelöst in 100 ccm absolutem Eisessig

Vorlage: 10 ccm

Zeit in Min.	% Ges.-Umsatz	unumges.Ester in mg/10 ccm	log y	$K_I \cdot 10^{-5} \cdot sec^{-1}$
30	13,11	27,36	1,43712	(5,99)
60	22,00	24,56	1,39023	5,35
95	30,30	21,95	1,34143	5,44
125	36,79	19,90	1,29885	5,08
155	42,34	18,36	1,25912	5,29
185	47,57	16,51	1,21775	4,23
215	51,40	15,30	1,18469	4,18
255	56,01	13,84	1,14114	5,25
300	61,85	12,01	1,07954	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

155 und 95 Min.	5,26
185 und 60 Min.	5,29
300 und 185 Min.	4,61
300 und 155 Min.	4,75

RG - Konstanten - Mittelwert: $4,97 \pm 0,13 \cdot 10^{-5} \cdot sec^{-1}$

Lebenslauf

Am 30. August 1937 wurde ich als Sohn des Apothekers Karl Häffner und seiner Ehefrau Else, geb. Schmid, in Ebingen geboren. Nach dem Besuch der Volksschule trat ich im Herbst 1947 in das Gymnasium in Ebingen ein. 1956 legte ich an dieser Schule die Reifeprüfung ab. Am 1. Oktober 1956 begann ich meine Lehrzeit als Apothekerpraktikant, die ich im Herbst 1958 mit dem Vorexamen abschloß.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich mit dem Studium der Pharmazie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen und legte nach abgeschlossenem Studium im Oktober 1961 vor dem Prüfungsausschuß in Tübingen die Pharmazeutische Prüfung ab.

Im Mai 1962 begann ich unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. M. Hanack am Pharmazeutisch-chemischen Institut in Tübingen mit der Ausführung der vorliegenden Doktorarbeit, die ich im November 1964 beendete.

Meine Approbation als Apotheker erhielt ich im Oktober 1962.

Meine akademischen Lehrer waren - außer Herrn Dozent Dr. M. Hanack - die Herren Professoren und Dozenten: K.G. Bergner, C.H. Brieskorn, W. Hückel, H. Kaiser, K.G. Krebs (Pharmazie); H. Hellmann, E. Müller, M Opitz, H. Suhr (Chemie); W. Rüdorff (anorg. Chemie); K. Frimmer, F. Lembeck (Pharmakologie); K. Krüger (Physik); R.E. Bader (Hygiene); E. Bünning, A. Grahle, K. Hummel, K. Mägdefrau, H. Metzner, W. Zimmermann (Botanik); G. Weitzel (physiol. Chemie); F.P. Möhres (Zoologie).